ZEITSCHRIFT
FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN GROSSLICHTERFELDE, G. BREDIG IN KARLSRUHE I. B., E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN DAHLEM, A. HANTZSCH IN LEIPZIG, M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA, R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

[illegible]

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

XCIII. BAND. 1. HEFT

MIT 21 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1918

Ausgegeben am [illegible] 1918. Preis des Bandes (4 Hefte) M. [illegible]

Inhalt

Seite

Bücherschau.

Inhalt des dreiundneunzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 9. Juli 1918.

Bücherschau.

Heft 2.

Ausgegeben am 8. Oktober 1918.

Bücherschau.

Heft 3.

Ausgegeben am 25. März 1919.

Bücherschau.

Seite

Heft 4.

Ausgegeben am 20. Mai 1919.

Bücherschau.

Heft 5.

Ausgegeben am 26. September 1919.

Bücherschau.

Heft 6.

Ausgegeben am 2. Dezember 1919.

Der Atombau auf Grund des Atomzerfalls und seine Beziehung zur chemischen Bindung, zur chemischen Wertigkeit und zum elektrochemischen Charakter der Elemente.

Von

Emil Kohlweiler-Stuttgart.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 5. 17.)

I. Der Atombau.

Das Studium des radioaktiven Zerfalls zeigt uns, dass die in Erscheinung tretende Homogenität der Materie nicht nur in bezug auf die chemischen Verbindungen, sondern auch in bezug auf die chemischen Elemente lediglich eine vorgetäuschte Eigenschaft derselben ist, die bei Anwendung genügender Vergrösserung verschwinden würde. Die eingehende Untersuchung und Verfolgung der aktiven Transformationen wirft aber nicht allein insofern ein helles Licht auf die Konstitution des Stoffs als sie uns den komplexen Charakter des Atoms mit zwingender Sicherheit beweist, vielmehr gibt sie uns, wie ich bereits in meiner Abhandlung „Periode, Atommasse und elektrische Ladung der Radioelemente“[1]) zur Ausführung brachte, einige interessante und vielverheissende Anhaltspunkte und Einzelheiten betreffs den inneren Bau der Atome. Es seien die wichtigsten diesbezüglichen Ergebnisse, zu denen die an der erwähnten Stelle gegebenen Überlegungen und Betrachtungen führen, hier zunächst kurz wiederholt.

In seinem zentralen Teil besitzt jedes Atom eine bestimmte materielle Masse, an die eine entsprechende Menge positiver Elektrizität unlöslich gebunden ist. Diese Masse bildet jedoch nicht einen zusammenhängenden, kompakten Kern, sondern sie gliedert sich in Partikelchen von je zwei Masseneinheiten, von denen sich aber je zwei wieder zu einem grösseren Komplex, der also vier Masseneinheiten aufzuweisen hat, zusammenlagern. Die positivelektrische Ladung ist dabei so verteilt, dass je zwei Massen-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **92**, 685 (1918).

einheiten zum Träger einer positiven Elementarladung werden. Neben materiellen Teilchen mit positiven Elementarquanten besitzt jedes Atom in seiner Kernpartie auch noch eine geringere Anzahl von negativen Elektronen oder Korpuskeln. Ihre Zahl dürfte für das schwerste Atom, das Atom des Uran 1, 49 betragen. Negative und positive Elementarquanten, d. h. Korpuskeln und positivelektrische Partikelchen mit der Masse 2 (bzw. doppelt positivelektrische Partikelchen mit der Masse 4) sind nun im Atomkern in Gruppen angeordnet, so dass jede Gruppe acht Elementarquanten trägt. Die positive Gruppe besitzt zugleich 4.2.2 = 16 Masseneinheiten. Uran 1 mit seinen 119 positiven und 49 negativen Elementarladungen weist demnach im Atomkern 14 positive und 6 negative Gruppen auf. Von den übrigbleibenden Elementarquanten, deren Zahl zur Bildung einer Gruppe nicht mehr ausreicht, bindet je ein negativer Korpuskel ein positives Partikelchen mit der Masse 2. Im Falle des Uran 1 haben wir im Atom ein solches neutrales System. Hierbei müssen nun stets sämtliche nichtgruppierte Korpuskeln gebunden werden, was dadurch erreicht wird, dass gegebenenfalls, d. h. wenn die Zahl der nichtgruppierten Elektronen grösser ist als die Zahl der nichtgruppierten positiven Elementarladungen, dass dann eben acht weitere positive Elementarquanten ungruppiert bleiben. Die Zahl der freien, d. h. der weder zu Gruppen vereinigten noch durch Korpuskeln gebundenen positiven Elementarquanten bestimmt die Maxivalenz des Atoms, gibt die Gruppe, der das betreffende Element im periodischen System zugehört, an, und ist überhaupt für den durch Maxivalenz und Gruppennummer nur zum Ausdruck gebrachten chemischen Charakter des Atoms massgebend. So hat das Polonium sechs, das Brevium fünf und das Thorium vier freie positive Elementarquanten in einem Ring um den aus Gruppen bestehenden Atomkern angeordnet; die Alkalimetalle besitzen pro Atom eine freie positive Elementarladung, die Erdalkalimetalle haben deren zwei, die Elemente der Gruppe IV des periodischen Systems vier, und die Halogene mit der Maxivalenz VII besitzen sieben freie positive Elementarquanten. Dass die zunächst nur für die Radioelemente aufgefundenen Beziehungen ohne weiteres auch auf die inaktiven Elemente übertragen sind, wird keiner besonderen Rechtfertigung bedürfen, da die Radioelemente weder im System noch in ihrem chemischen Verhalten, das ja lediglich eine Funktion des Atombaus sein kann, eine Sonderstellung einnehmen.

Je weiter im periodischen System zwei Elemente (derselben Reihe oder verschiedener Reihen) auseinanderstehen, oder, je grösser die Differenz zwischen der Anzahl der freien positiven Elementarladungen ihrer

Atome ist, desto entgegengesetzter ist ihr chemisches Verhalten. Atome, die gleichviel freie positive Elementarquanten besitzen, sind identisch, falls in beiden die gleiche Zahl positiver und negativer Gruppen und dieselbe Anzahl neutraler Systeme, bestehend aus einem Korpuskel und zwei Masseneinheiten mit einer positiven Elementarladung vorhanden ist. Haben zwei Atome denselben Kernbau, bzw. dieselbe Differenz Anzahl der positiven Gruppen weniger Anzahl der negativen, und die gleiche Zahl freier positiver Elementarquanten, aber verschieden viele neutrale Systeme, so sind diese beiden Atome isotop, während zwei Elemente mit verschiedener Zahl positiver und negativer Gruppen im Kern bei gleichviel freien positiven Elementarquanten analoges chemisches Verhalten zeigen. Isotope und identische Atome haben demnach in dem bis jetzt besprochenen Teil des Atoms dieselbe Differenz Gesamtzahl der positiven Elementarladungen weniger Gesamtzahl der negativen Elementarquanten. Bei analogen Atomen unterscheiden sich die Werte dieser Differenz um 8, 2·8, 3·8 . . . 8·8 Einheiten (vgl. Tabelle 1). Elemente, bei denen die erwähnte Differenz 2·8 beträgt, sind besonders nahe verwandt (*K*, *Rb*, *Cs*; *Cu*, *Ag*, *Au*; *Zn*, *Cd*, *Hg*; *Cr*, *Mo*, *W*; *Cl*, *Br*, *J* usf.). Dabei ist für jedes Element diese Differenz um zwei Einheiten kleiner als seine Platznummer im periodischen System. Sie beträgt für Uran (Platz 72) 70, für die Glieder der Bleiplejade (Platz 62) 60 usf.

Da wir nun von jedem Element seine Platznummer im periodischen System kennen und ausserdem über seine Masse und damit auch über die Zahl seiner positiven Elementarquanten informiert sind, so vermögen wir für alle Atome den Kernbau, quantitativ wenigstens, zu ermitteln, wobei die Atomgewichte allerdings auf gerade Werte ab- bzw. aufgerundet werden müssen. Die Unregelmässigkeiten, die die genauen Werte der Atomgewichte zeigen, können wir uns, falls wir nicht annehmen wollen, dass ein Atom auch Bruchteile der Masseneinheit besitzen kann, so erklären, dass jedes Element nicht aus identischen, sondern aus isotopen Atomen aufgebaut ist, und dass diese isotopen Atome am Aufbau des betreffenden Elementes mit verschiedener Zahl beteiligt sind. Aluminium (Atomgewicht 27·1) müsste also beispielsweise aus mindestens zwei Isotopen mit den Massen 26 und 28 bestehen unter stärkerer Vertretung der schwereren Komponente. Einen sehr grossen Grad von Wahrscheinlichkeit erhält diese Annahme dadurch, dass es bereits gelungen ist, ein scheinbar homoatomares Edelgas, das Neon mit dem Atomgewicht 20·2, als ein Gemisch zweier isotoper Gase mit den Massen 20 und 22 zu identifizieren.

Interessant ist es sodann, unter diesem Gesichtspunkt die „Unstimmigkeiten" des periodischen Systems, die darin bestehen, dass in drei Fällen der Platz, der einem Element auf Grund seines Atomgewichts zukommen würde, nicht in die richtige Gruppe fällt, zu betrachten. Bestehen z. B. Tellur und Jod je aus zwei Isotopen mit den Massen 126 und 128 (wobei jedoch die Möglichkeit vorhanden ist, dass im Jod eventuell noch eine Komponente mit der Masse 130 und im Tellur eine solche mit 124 Masseneinheiten enthalten ist), so kann durch entsprechend verschiedene Beteiligung dieser Isotope an der Zusammensetzung des betreffenden Elementes sehr wohl das Jod, das im Atom einen Korpuskel weniger enthält als das Tellur, ein geringeres Atomgewicht erhalten als dieses.

Schwierigkeiten machen dem eben aufgestellten System des inneren Atombaus zunächst der Wasserstoff, sodann die seltenen Erden und die Elemente der Gruppe VIII, die beide, ohne isotop zu sein, doch zu mehreren denselben Platz im periodischen System einnehmen. Was den Wasserstoff anbetrifft, so können wir annehmen, dass dieses Element, das eine Masse von nur einer Einheit besitzt, seiner Einwertigkeit wegen an diese Masseneinheit eine positive Elementarladung gebunden hat. Dieser von den übrigen Atomen abweichende Atombau könnte erklären, dass der Wasserstoff durch sein chemisches Verhalten und seine Eigenschaften eine Sonderstellung unter den Elementen einnimmt, da er z. B. bei seinen Reaktionen ausgesprochen metallischen Charakter zeigt, ohne die geringste Ähnlichkeit mit dieser Elementgruppe aufzuweisen. Für eine besonders einfache Konstitution des Wasserstoffatoms (und daher auch des Moleküls) spricht vor allem das ausgezeichnete Diffusions- und Effusionsvermögen des Gases.

Die Elemente der Gruppe VIII besitzen im Atom acht freie positive Elementarladungen (während die nullwertigen Edelgase überhaupt keine freien positiven Elementarquanten, sondern nur zu Gruppen vereinigte bzw. durch negative Korpuskeln gebundene positive Partikelchen aufweisen). Da immer drei Elemente denselben Platz im System füllen, müssen diese drei Elemente dieselbe Differenz positive Gesamtladung weniger negative Gesamtladung im inneren Teil des Atoms haben. Andererseits sind die drei Elemente in ihrem chemischen Verhalten nicht identisch wie die Isotope, zeigen aber ein sehr ähnliches Verhalten, so dass der Wechsel der chemischen Eigenschaften von Element zu Element nur ein minimaler ist. Daraus folgt, dass auch der das chemische Verhalten eines Elementes bedingende Ring aus freien positiven Elementarladungen zwar nicht gleich wie bei den Isotopen aber auch nicht so

verschieden wie bei Elementen zweier benachbarter Gruppen gebaut sein kann. Wir können nun annehmen, die neutralen, eigentlichen Übergangselemente Kobalt, Rhodium und Iridium besitzen einen normalen Atombau, derart, dass sie in der das chemische Verhalten bedingenden Zone 8·2 Masseneinheiten mit acht positiven Elementarladungen aufweisen. Dagegen besitzen die elektronegativen Elemente Eisen, Ruthenium und Osmium einerseits und die elektropositiven Elemente Nickel, Palladium und Platin andererseits zwar auch acht freie positive Elementarquanten, von denen jedoch etliche an weniger als zwei Masseneinheiten gebunden sein könnten (*H*-Atome). Analoges gilt für die seltenen Erden.

Es hätten demnach die drei Elemente Eisen, Kobalt und Nickel die gleiche positive Ladung, aber verschiedene Massen in der Mittelzone ihrer Atome. Ausserdem könnte das chemische Verhalten dieser Elemente durch verschiedene Stabilität des noch zu erwähnenden äusseren Elektronensystems bedingt sein. Da nun Eisen nicht nur mit dem Kobalt, sondern auch mit dem Mangan der Gruppe VII und ebenso Nickel mit dem folgenden Kupfer grosse Ähnlichkeiten hat, könnte es möglich sein, dass der Bau der Atome Vanadin, Chrom und Mangan dem Atombau des Eisens entspricht, während Kupfer, Zink, Gallium und Germanium einen dem Nickel entsprechenden Atombau aufweisen könnten. Doch lässt sich bis jetzt nichts Bestimmtes darüber aussagen, da dieser Annahme jede experimentelle und empirische Grundlage fehlt. Immerhin könnte sie erklären, dass das Verhalten der Elemente der drei *B*-Reihen des periodischen Systems (vgl. meine eingangs erwähnte Abhandlung) von dem der Glieder der *A*-Reihen abweicht.

Soviel dürfte feststehen, dass die Elemente der drei *B*-Reihen des Systems (die Elemente, die in den gebräuchlichen Darstellungen des periodischen Gesetzes zu den Gruppen I *B*, II *B*, III *B*, IV *B*; V *A*, VI *A*, VII *A* und VIII *A* gehören) auf Grund ihres von ihren analogen Elementen der *A*-Reihen abweichenden Verhaltens auch einen von dem Atombau dieser Elemente etwas verschiedenen Atombau besitzen. Worin diese Verschiedenheit besteht, lässt sich aber zurzeit nicht sicher ausmachen.

Betreffs die Elemente der Gruppe I soll noch erwähnt werden, dass diese Elemente aus Stabilitätsgründen in der Mittelzone ihrer Atome nicht nur ein freies positives Elementarquantum besitzen werden, sondern (mit Ausnahme des Lithiumatoms) auf Kosten einer positiven Gruppe des Kerns neun freie positive Ladungen. (In Tabelle 1 ist dies jedoch, der Übersichtlichkeit wegen, nicht berücksichtigt.)

Tabelle 1.

4 0 *He* 0 0 0 0	6 0 *Li* 0 0 1 1	10 0 *Be* 0 0 2 2	12 0 *B* 0 0 3 3	12 0 *C* 0 0 4 4	14 0 *N* 0 0 5 5	16 0 *O* 0 0 6 6	20 0 *F* 0 0 7 7	
20 1 *Ne* 0 1 8 0	24 1 *Na* 0 1 9 1	24 1 *Mg* 0 1 10 2	28 1 *Al* 0 1 11 3	28 1 *Si* 0 1 12 4	32 1 *P* 0 1 13 5	32 1 *S* 0 1 14 6	36 1 *Cl* 0 1 15 7	
40 2 *A* 0 2 16 0	40 2 *K* 0 2 17 1	40 2 *Ca* 0 2 18 2	44 2 *Sc* 0 2 19 3	48 2 *Ti* 0 2 20 4	52 2 *V* 0 2 21 5	52 2 *Cr* 0 2 22 6	54 2 *Mn* 0 2 23 7	56 *Fe* 2 58 *Co* 0 2 58 *Ni* 8 24
	64 3 *Cu* 0 3 25 1	66 3 *Zn* 0 3 26 2	70 4 *Ga* 1 3 27 3	72 4 *Ge* 1 3 28 4	74 4 *As* 1 3 29 5	80 4 *Se* 1 3 30 6	80 4 *Br* 1 3 31 7	
82 5 *Kr* 1 4 32 0	86 5 *Rb* 1 4 33 1	88 5 *Sr* 1 4 34 2	90 5 *Y* 1 4 35 3	90 5 *Zr* 1 4 36 4	94 5 *Nb* 1 4 37 5	96 5 *Mo* 1 4 38 6	5 ? 1 4 39 7	102 *Ru* 5 102 *Rh* 1 4 106 *Pd* 8 40
	108 6 *Ag* 1 5 41 1	112 6 *Cd* 1 5 42 2	114 6 *In* 1 5 43 3	120 7 *Sn* 2 5 44 4	120 6 *Sb* 1 5 45 5	128 7 *Te* 2 5 46 6	126 7 *J* 2 5 47 7	
130 8 *X* 2 6 48 0	132 8 *Cs* 2 6 49 1	138 8 *Ba* 2 6 50 2	140 8 *La* 2 6 51 3	140 8 *Ce* 2 6 52 4	182 10 *Ta* 4 6 53 5	184 10 *W* 4 6 54 6	10 ? 4 6 55 7	190 *Os* 10 194 *Ir* 4 6 196 *Pt* 8 56
	198 12 *Au* 5 7 57 1	200 12 *Hg* 5 7 58 2	204 12 *Tl* 5 7 59 3	208 12 *Pb* 5 7 60 4	208 12 *Bi* 5 7 61 5	210 12 *Po* 5 7 62 6	12 ? 5 7 63 7	
222 13 *Nt* 5 8 64 0	13 ? 5 8 65 1	226 13 *Ra* 5 8 66 2	226 13 *Ac* 5 8 67 3	232 14 *Th* 6 8 68 4	234 14 *Bv* 6 8 69 5	238 14 *U* 6 8 70 6		

In Tabelle 1 sind die Elemente auf Grund des periodischen Gesetzes zusammengestellt. Die über dem Symbol eines Elementes stehende Ziffer bezeichnet das abgerundete Atomgewicht des betreffenden Elementes (bzw. die Atommasse eines Isotops dieses Elementes), und die unter dem Symbol stehende Zahl gibt an, wieviel positive Ladungen die inneren Teile des Atoms mehr enthalten als negative. Vermehrt man diese Zahl um zwei, so erhält man die Platznummer des Elementes (der den Platz 1 einnehmende Wasserstoff ist in das System nicht aufgenommen). Von den drei neben dem Symbol stehenden Ziffern nennt die unterste die Zahl der freien positiven Elementarquanten (die Maxivalenz, die Gruppennummer). Diese Ziffer ist daher bei allen senkrecht untereinanderstehenden Elementen (den Elementen derselben Gruppe) gleich. Von den beiden über dieser Ziffer stehenden Zahlen bezieht sich die obere auf die im Atomkern vorhandene Anzahl positiver Gruppen, die untere (die mittlere der drei Ziffern) auf die Anzahl der negativen Atomgruppen. Diese beiden Ziffern müssen durchaus nicht bei allen Elementen derselben (wagrechten) Reihe die gleichen sein, da sie schon bei Elementen desselben Platzes und identischem Bau des Ringes der freien positiven Elementarladungen (Isotope) verschieden sein können (z. B. Uran 1 und Uran 2; vgl. Tabelle 14 meiner eingangs erwähnten Abhandlung). Dagegen muss die Ziffer, die zwischen diesen beiden Ziffern rechts von ihnen steht, und die die Differenz Zahl der positiven Atomgruppen weniger Zahl der negativen angibt, für sämtliche Elemente einer Reihe gleich sein.

Innerhalb jeder Horizontalreihe des periodischen Systems nimmt von Gruppe zu Gruppe die Zahl der freien positiven Ladungen um eine Einheit zu; innerhalb jeder Gruppe wächst von Reihe zu Reihe die Zahl, die angibt, wieviel positive Gruppen die Atome der betreffenden Elemente mehr besitzen als negative ebenfalls um eine Einheit. So zeigt die Tabelle 1 deutlich die durch die Erscheinung der Radioaktivität zum Ausdruck gebrachte Tatsache, dass die Materie eine Funktion ihres elektrischen Gehalts ist, zum mindesten weitaus in erster Linie. Da dieser zum Teil (positive Ladung) an Masse gebunden ist, so ist eine Änderung des elektrischen Gehalts auch von einer Änderung der Masse begleitet, die vollständig regelmässig wäre, wenn für den Charakter eines Elementes nur seine positive und nicht auch seine negative Elektrizität in Betracht käme, wenn die Materie nur homoatomare Elemente bilden würde, statt infolge des alternierenden Wechsels des Verhältnisses von positiver Elektrizität zu negativer Elektrizität Isotopenkomplexe. Obwohl die einzelnen, äusserst zahlreichen, nicht identischen aber Identität vor-

Tabelle 1.

täuschenden Modifikationen der Materie (Isotope) einen regen Wechsel zwischen einem in einer bestimmten Richtung sich vollziehenden Fortschreiten und einem diesem entgegenwirkenden Alternieren zum Ausdruck bringen, haben sich doch nur eine beschränkte Zahl von unterscheidbaren Typen (Elementen; 92 inkl. 5 unbekannten) herausgebildet durch entsprechende Kombination von mehreren Modifikationen, die zwar nicht identisch sind, aber identisches chemisches Verhalten zeigen. Infolge Bildung dieser Typen, die die tatsächlich reiche Mannigfaltigkeit der Materie verdecken, gelingt es den untergeordneten Modifikationen nicht, eine Alternation zum Ausdruck zu bringen, so dass es den Anschein hat, als ob sich die Materie allein in einer bestimmten Richtung entwickelt habe, die durch die Differenz positive Gesamtladung weniger negative Gesamtladung trefflich in Erscheinung tritt. Dieser Entwicklungsgang ist auch durch die Atomgewichte gegeben, aber nur der Hauptrichtung nach. Während durch die Atomgewichte der Typen unregelmässige und ungleiche Sprünge der sich entwickelnden Materie zum Ausdruck gebracht werden, zeigt das Studium des Wechsels der elektrischen Ladungen (auf Grund des Atomzerfalls), dass die durch die Typen fixierten Sprünge der Materie regelmässige und gleiche sind. Daher ist auch in Tabelle 1 von Unstimmigkeiten des periodischen Gesetzes, die sich bei Argon und Kalium, Kobalt und Nickel und Tellur und Jod bemerkbar zu machen schienen, nichts zu finden.

Aus dem im vorhergehenden aufgestellten Modell des zentralen Teiles eines Atoms ergibt sich, dass wir diesen leicht in zwei Zonen gliedern können, 1. in die Kernpartie und 2. in einen aus nichtgruppierten Ladungen gebildeten, den Kern umgebenden Ring, der teils aus neutralen Systemen, teils aus freien positiven Elementarquanten besteht. Beide Zonen besitzen materiellen Charakter.

Der Atomkern, der lediglich aus positiven und negativen Gruppen besteht, ist, obwohl ein äusserst lockeres Gebilde darstellend, der stabilste Teil des Atoms. Er wird nur bei den radioaktiven Vorgängen in Mitleidenschaft gezogen. Sobald jedoch durch den aktiven Zerfall eine Gruppe im Kern zerstört ist, so wird sie, sei es nun eine positive oder negative Gruppe, die aus ihrer stabilen Gleichgewichtslage gekommen ist, nach Möglichkeit wieder ergänzt durch Aufnahme der fehlenden Glieder aus der zweiten Zone des Atoms. Ist eine solche Aufnahme nicht möglich, so löst sich die demolierte Gruppe vollends auf, und die einzelnen Glieder derselben rücken in die zweite Zone. Bei jedem Zerfall ist also nicht nur der Kern, sondern auch die Zone der freien

positiven Ladungen beteiligt. Da nun die letztere das chemische Verhalten (die Maxivalenz) des Atoms bedingt, kann das Zerfallsprodukt nicht mit seinem Vaterelement identisch sein; es muss vielmehr andere chemische Eigenschaften zeigen als dieses.

Der chemische Charakter eines Atoms ist also in erster Linie eine Funktion der Konstitution der Mittelzone, speziell der Zahl der freien positiven Elementarquanten. Ihre Zahl ist dafür massgebend, ob wir ein Atom zu den Halogenen oder zu den Erdalkalimetallen rechnen. Die freien positiven Elementarladungen sind es auch, die bei allen chemischen Reaktionen eine Hauptrolle spielen, deren Zahl aber durch keine Reaktion und durch keinen Prozess variiert werden kann: der Atomcharakter ist unzerstörbar und durch keine künstliche Operation zu ändern. Die Atomgruppen sind bei allen chemischen Reaktionen und bei den meisten physikalischen Phänomenen nicht beteiligt; dagegen tragen sie zur Herausbildung des spezifischen chemischen Charakters bei, derart, dass durch ihre verschieden starke Vertretung, bzw. durch die Änderung des Wertes der Differenz Zahl der positiven Gruppen weniger Zahl der negativen, chemisch analoges Verhalten bedingt ist. Variationen einzelner Eigenschaften eines Atoms unter Festhalten des spezifischen Charakters, so vor allem der Valenzwechsel, dürften von einem Elektronensystem des äusseren Atomteils inszeniert werden, was noch näher erörtert werden wird, während die physikalischen Eigenschaften eines Stoffes zum grössten Teil auf einer für chemische Prozesse nicht in Betracht kommenden Zone negativer Elektronen mit relativ grossem Atommittelpunktsabstand beruhen dürften. (Schutzsphäre der Atome?)

Verschiedene Zahl freier positiver Elementarquanten bedingt verschiedenes chemisches Verhalten; verschiedener Bau der Atomkerne ist die Ursache analogen chemischen Charakters; wechselnde Zahl von neutralen Systemen in der Mittelzone ist das Kriterium isotoper Atome, d. h. solcher Atome, die zwar (nach den bis jetzt bekannten Tatsachen) identisches chemisches Verhalten zeigen, ohne jedoch vollständig identisch gebaut zu sein. Die neutralen Systeme sind für die Typen der Materie (Elemente) abgesehen vom Atomgewicht, das sie natürlich beeinflussen, was jedoch keine Bedeutung hat, belanglos; dagegen unterscheiden sich die für den Chemiker (zurzeit wenigstens) nicht in Betracht kommenden zahlreichen Modifikationen der Materie, durch deren Kombination erst die Typen entstehen, durch verschiedene Zahl neutraler Systeme (ein Korpuskel und zwei Masseneinheiten mit einer positiven Einheitsladung; vgl. meine eingangs erwähnte Abhandlung). Die Auflösung eines chemischen Typus in seine Modifikationen (Isotope) dürfte

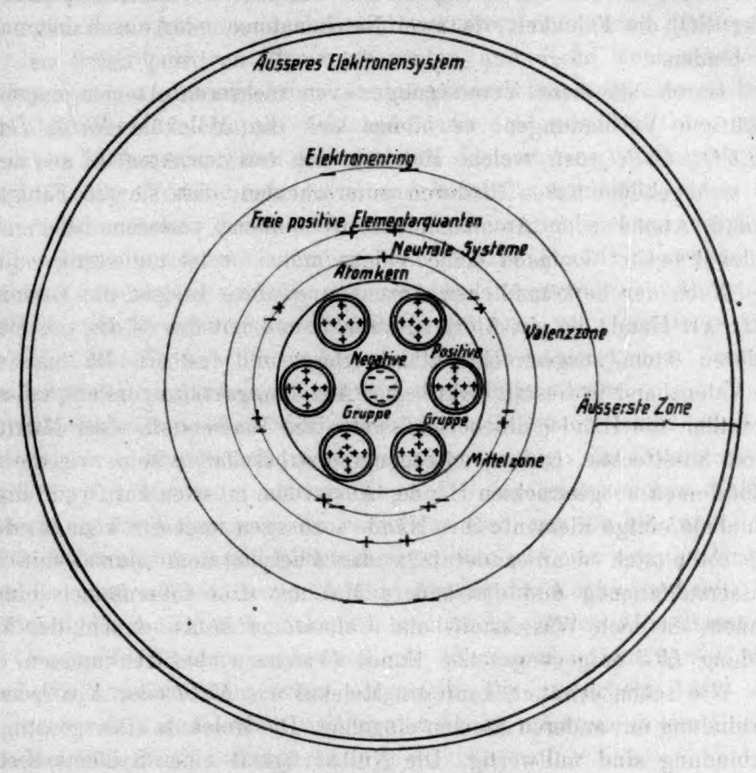
lediglich durch Prozesse, deren Verlauf nur durch die Masse bedingt ist und nicht durch den elektrischen Gehalt, zu bewerkstelligen sein.

Über den Bau der äusseren Zone des Atoms sind wir bis jetzt nur schlecht informiert. Wohl können wir annehmen, dass die Aussenschicht der Atome aus (negativen) Elektronen gebildet ist, aber über deren quantitative Vertretung und über ihre Anordnung können wir nichts Bestimmtes aufstellen. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass jedes Atom in seinem Elektronensystem soviel Elektronen besitzt, als es in seinem inneren Teil mehr positive wie negative Einheitsladungen aufweist. Hierdurch muss bewirkt werden, dass das Atom als Ganzes elektrisch neutral erscheint. Für das Wasserstoffatom ergibt sich aus dieser Annahme, dass es in seiner Aussenzone nur ein Elektron besitzt. *C* (12) besitzt 4 Elektronen in der äussersten Zone und 2 im Kern, zusammen somit 6; *U* 1 hat 70 und 49, im ganzen also 119 Elektronen. Isotope haben dieselbe Zahl an äusseren Elektronen. In Tabelle 1 gibt die unter dem Symbol stehende Zahl auch die Zahl der Elektronen der äussersten Zone an. Was die Anordnung der Elektronen betrifft, so können wir annehmen, dass das Elektronensystem aus zwei Teilen besteht. Der weitaus grösste Teil der Elektronen schwingt in relativ grossem Abstand von dem Atomzentrum auf einer Kugelfläche. Für alle chemischen Reaktionen dürfte diese Elektronensphäre nicht massgebend sein, dagegen sind (mindestens zahlreiche) physikalische Erscheinungen und Eigenschaften auf dieses Elektronensystem zurückzuführen. Eine kleine Anzahl von Elektronen dürfte aber nicht auf der Kugelfläche ihren Sitz haben, sondern sie dürfte den Ring der Mittelzone umgeben und bei den Valenzänderungen von Einfluss sein. Der Zahl der freien positiven Ladungen würde die Zahl dieser Elektronen entsprechen, wenigstens in normalem Zustand. So besitzt der Kohlenstoff pro Atom gewöhnlich vier solcher Kompensationselektronen, der Sauerstoff sechs, Baryum zwei usf.

Die beiden konzentrischen Ringe der freien positiven Elementarladungen und der korrespondierenden Elektronen können wir die Valenzzone und je eine freie positive Elementarladung mit ihrem korrespondierenden Elektron ein Valenzsystem nennen. Die freien positiven Elementarquanten, von denen allein der chemische Charakter des Atoms abhängt, dürften wie im Kern, so weit möglich, paarweise auftreten, oder doch die Tendenz besitzen, sich mit einem zweiten Partikelchen mit der Masse 2 zu vereinigen.

Dies ist der Atombau, wie er zum grössten Teil aus den Erscheinungen des Atomzerfalls gefolgert werden kann, und Schema I zeigt

auf Grund der eben und im Schlussteil meiner schon mehrmals zitierten Abhandlung „Periode, Atommasse und elektrische Ladung der Radioelemente“ gegebenen Entwicklungen die schematische Darstellung des Atommodells von Zinn bzw. der Modifikation der Materie (des Isotops) mit dem Atomgewicht 118 und einem Überschuss von 44 positiven Elementarquanten im inneren und mittleren Teil des Atoms.



Schema I.

Es fragt sich nun natürlich: Wie gestalten sich die Verhältnisse des angegebenen Atombaus zu der Eigenart der chemischen Erscheinungen und Reaktionen? Es wird im folgenden versucht werden, diese Frage in befriedigender Weise zu beantworten, wobei das Verhalten der Elemente, dadurch, dass es mit unserem Atommodell mindestens nicht in Widerspruch steht, wenn nicht gar aus diesem gefolgert werden muss, als Stütze der gegebenen Atombauhypothese dienen und herangezogen werden kann.

II. Die chemische Wertigkeit und die chemische Bindung.

Die Valenz oder chemische Wertigkeit eines Elementes ist die Eigenschaft seiner Atome, vermöge deren diese eine bestimmte Anzahl anderer Atome oder Atomkomplexe zu binden imstande sind. So besitzt z. B. das Natriumatom die Fähigkeit, ein Chloratom zu binden und umgekehrt, während das Baryumatom zwei und das Aluminiumatom drei Chloratome zu binden vermag. Ebenso besitzen die Atomkomplexe CO_3 oder SO_4 die Fähigkeit, je zwei Natriumatome oder ein Kalziumatom zu binden.

Durch all diese Vereinigungen von mehreren Atomen entstehen gesättigte Verbindungen, es bilden sich die Moleküle $NaCl$, $BaCl_2$, Na_2CO_3, $CaSO_4$ usf., welche Moleküle sich von den Atomen, aus denen sie sich gebildet haben, dadurch unterscheiden, dass sie die Fähigkeit, andere Atome oder Atomkomplexe zu binden, verloren haben. Das Molekül besitzt demnach keine Valenz mehr; es ist nullwertig.

Nach der herkömmlichen Anschauungsweise besteht die Valenz in einer Art Hand, die ein Atom ausstreckt, und mit der es die von einem anderen Atom ausgestreckte Hand erfasst und festhält. Da man sich die Valenzhand in Gestalt elektrischer Anziehungskräfte vorstellt, müssten eigentlich die Hände, die beispielsweise die Wasserstoff- oder Natriumatome ausstrecken, anders, entgegengesetzt beschaffen sein, wie die von Chloratomen ausgestreckten Hände. Ausserdem müssten auf Grund dieser Annahme einige Elemente ihre Hände sozusagen wechseln können; denn wie sollte sich denn andernfalls das Phosphoratom einmal mit drei Wasserstoffatomen und das andere Mal mit drei Chloratomen binden können, da doch Wasserstoff- und Chloratome in Anbetracht der Verbindung HCl entgegengesetzte Hände (Valenzen) besitzen müssen?

Wie schon erwähnt, kann ein Molekül wie $NaCl$ oder K_2SO_4 keine Verbindung mit anderen Atomen eingehen. Die Moleküle einer gesättigten Verbindung sind nullwertig. Die Nullwertigkeit eines Systems besteht nun nach dem gegebenen Atommodell darin, dass das System, zunächst ein Atom (*He, Ne, A* usw.), keine freien positiven Ladungen in seiner Mittelzone besitzt. Das nullwertige Atom hat nur positive und negative Gruppen bzw. neutrale Kombinationen von einer Korpuskel mit einer positiven Elementarladung. So weist das Nitonatom 13 positive und fünf negative Gruppen im Kern und sieben neutrale Kombinationen in der Mittelzone auf, welch letztere aber von äusserst untergeordneter Bedeutung sind.

Analog dem nullwertigen Atom dürfte nun auch eine ebenfalls nullwertige Atomgruppe gebaut sein, wie z. B. die zweiwertige Atomgruppe

SO_4 oder das einwertige Radikal NH_4 analog dem zweiwertigen Atom Sauerstoff bzw. dem einwertigen Atom Natrium oder Kalium gebaut sein dürfte. Demnach wäre ein Molekül durch das Fehlen von freien positiven Ladungen (bzw. von Valenzsystemen) charakterisiert, und das Wesen einer chemischen Verbindung besteht auf Grund des aufgestellten Atommodells darin, dass die die Valenz bedingenden freien positiven Ladungen eines Atoms und ebenso ihre korrespondierenden Elektronen mit den freien positiven Elementarquanten und deren Kompensationselektronen eines anderen Atoms so zusammentreten, dass eine positive und eine negative Gruppe, bestehend aus acht positiven bzw. acht negativen Elementarquanten gebildet wird. Immer wenn mehrere Atome sich zu einer Verbindung, zu einem Molekül, vereinigen, muss die Summe ihrer freien, durch Elektronen des äusseren Elektronensystems kompensierten positiven Elementarquanten 8 (bzw. 16, 24...) ausmachen. Ist diese Bedingung erfüllt, so entsteht ein neutrales, nullwertiges Molekül. Als Ursache einer chemischen Bindung kann somit die Tendenz der Materie bzw. ihrer Typen (Elemente, Atome), nur Gruppen und keine Valenzsysteme zu besitzen, angesehen werden.

Die Valenzzone des Natriumatoms besteht aus je einer positiven und negativen Elementarladung (bzw. aus je neun); das Chloratom dagegen ist im Maximum siebenwertig, d. h. es besitzt sieben Valenzsysteme in der Valenzzone. Es vereinigen sich nun die ein (neun) und sieben Valenzsysteme und bilden eine positive und eine negative Gruppe (bzw. je zwei solcher Gruppen). So entsteht das Kochsalzmolekül, das nullwertig und natürlich elektrisch neutral ist, da es seine Bausteine, die *Na*- und *Cl*-Atome auch waren. In Schema II ist das Modell eines Kochsalzmoleküls schematisiert dargestellt. Die gestrichelte Linie zeigt an, inwieweit das *Na*-Atom und inwieweit das *Cl*-Atom an der Bildung des Moleküls *NaCl* beteiligt ist.

Haben wir anstatt eines Natriumatoms ein Atom Kalzium, so besitzt das in Reaktion tretende Atom zwei Valenzsysteme. Ein *Cl*-Atom besitzt deren sieben, und somit ergibt die Verbindung *CaCl* kein System, das ohne Valenzsystem ist, das nullwertig ist, weshalb die Kombination *CaCl* nicht haltbar ist. Vereinigen sich mit einem *Ca*-Atom aber zwei *Cl*-Atome, so können sich gerade zwei positive und zwei negative Gruppen bilden. Ebenso vereinigen sich die drei Valenzsysteme des *Al*-Atoms mit den $3.7 = 21$ Valenzsystemen dreier *Cl*-Atome zu dem Molekül $AlCl_3$, das somit 24 Valenzsysteme enthält, die drei positive und ebenso viele negative Gruppen bilden.

Tabelle 2, die verschiedene Verbindungen nebst ihren zugehörigen

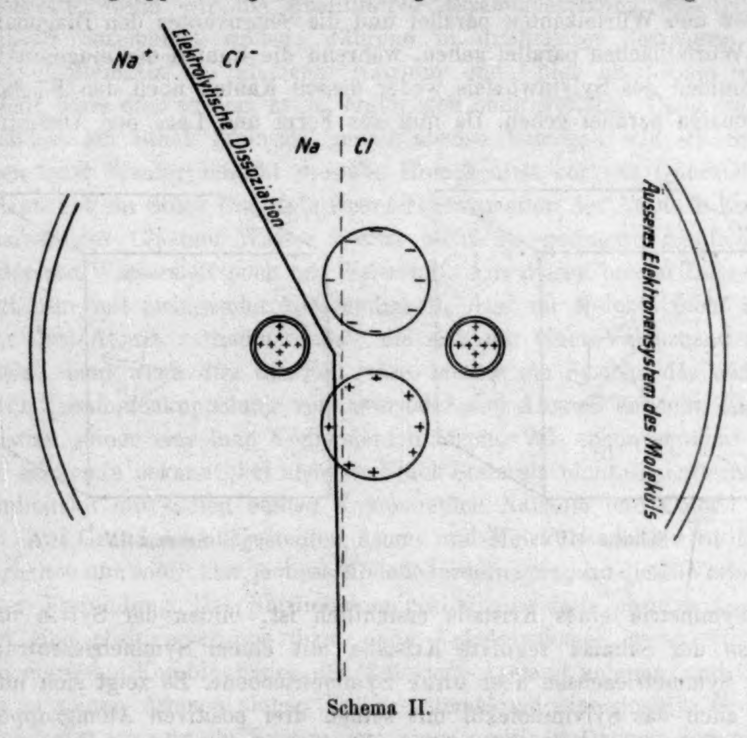
Valenzsystemen anführt, zeigt, dass für alle Verbindungen, in denen die Elemente mit ihrer Maxivalenz bzw. mit ihrer normalen Valenz vertreten sind, die Summe der Valenzsysteme der einzelnen Atome acht oder ein ganzes Vielfaches von acht beträgt.

Tabelle 2.

Moleküle		Zahl der Valenzsysteme in den einzelnen Atomen					Summe der Valenzsysteme	Zahl der gebildeten Gruppen	Freie Valenzsysteme
Kohlendioxyd	CO_2	4	2·6				16	2	0
Methan	CH_4	4	4·1				8	1	0
Ammoniak	NH_3	5	3·1				8	1	0
Phosphorpentoxyd	P_2O_5	2·5	5·6				40	5	0
Chlorheptoxyd	Cl_2O_7	2·7	7·6				56	7	0
Chlortrioxyd	Cl_2O_3	2·7	3·6				32	4	0
Bleidioxyd	PbO_2	4	2·6				16	2	0
Magnesiumsilizid	Mg_2Si	2·2	4				8	1	0
Kohlenstoffsilizid	CSi	4	4				8	1	0
Siliziumtetrachlorid	$SiCl_4$	4	4·7				32	4	0
Silberbromid	$AgBr$	1	7				8	1	0
Magnesiumoxyd	MgO	2	6				8	1	0
Bortrifluorid	BF_3	3	3·7				24	3	0
Bornitrid	BN	3	5				8	1	0
Wasser	H_2O	2·1	6				8	1	0
Karbonylsulfid	COS	4	6	6			16	2	0
Baryumchromat	$BaCrO_4$	2	6	4·6			32	4	0
Orthokieselsäure	H_4SiO_4	4·1	4	4·6			32	4	0
Metakieselsäure	H_2SiO_3	2·1	4	3·6			24	3	0
Salpetersäure	HNO_3	1	5	3·6			24	3	0
Phosphoroxychlorid	$POCl_3$	5	6	3·7			32	4	0
Natriumsulfantimoniat	Na_3SbS_4	3·1	5	4·6			32	4	0
Orthoklas	$KAlSi_3O_8$	1	3	3·4	8·6		64	8	0
Kaliumrhodanid	$KCNS$	1	4	5	6		16	2	0
Kaliumkarbonat, primäres	$KHCO_3$	1	1	4	3·6		24	3	0
Merkuriammoniumchlorid	$HgNH_2Cl$	2	5	2·1	7		16	2	0
Magnesiumammoniumphosphat	$MgNH_4PO_4$	2	5	4·1	5	4·6	40	5	0

Neben den bei der Vereinigung zweier oder mehrerer Atome erst entstehenden Gruppen, die wir Bindungsgruppen heissen können, sind natürlich in jedem Molekül auch die Gruppen seiner Atome vorhanden, die in Tabelle 2 unberücksichtigt blieben. So hat z. B. ein Molekül Kalziumchlorid neben seinen zwei positiven und zwei negativen Bindungsgruppen noch vier positive Atomgruppen, von denen zwei dem Kalziumatom angehören und je eine einem Chloratom. Im ganzen enthält somit das Kalziumchloridmolekül ausser einer bestimmten Anzahl von Elektronen, der Summe der Elektronen der Aussensphären des *Ca*- und der zwei *Cl*-Atome, sechs positive und zwei negative Gruppen, zu denen noch eine Anzahl neutraler Systeme tritt, deren Vorhandensein aber unwesentlich ist, und durch deren verschieden starke Vertretung iso-

tope Moleküle bedingt sind. Die Konstitution der Bindungsgruppen dürfte eine etwas andere als die der Atomgruppen sein, was daher kommt, dass in den Valenzsystemen die Partikelchen mit der Masse 2 sich paarweise nicht so eng zusammenlagern wie im Kern der Atome, und dass ausserdem die Valenzsysteme jeden Atoms eines Moleküls mit seinen Atomgruppen in gewissem energetischen Zusammenhang stehen.

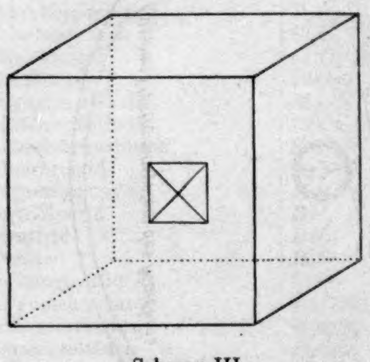
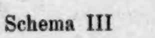


Schema II.

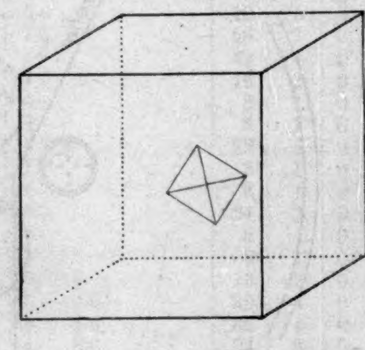
Daher können auch bei der Elektrolyse bzw. bei der Dissoziation der Moleküle die Bindungsgruppen wieder getrennt werden, so dass wir wieder die die Verbindung aufbauenden Atome bzw. Atomkomplexe bekommen.

Aus dem vorhergehenden ist sodann auch die Erscheinung der Isomorphie nicht schwer zu erklären. NH_4Cl, $NaCl$ und KCl kristallisieren sämtlich in regulären Würfeln, was damit zusammenhängen dürfte, dass ihr Molekelbau äusserst analog ist. Untersuchen wir aber die Würfel der drei erwähnten Chloride mit Hilfe der Ätzfigurenmethode, so ergibt sich, dass nur der Steinsalzkristall zu den Vollflächnern des regulären Systems zu rechnen ist, während Sylvin und

Ammoniumchlorid zu einer hemiëdrischen Unterabteilung des regulären Systems gehören; sie sind die beiden einzigen Vertreter der sog. gyroëdrischen Hemiëdrie des regulären Systems. Wie die Schematas III und IV zeigen, haben die Ätzfiguren, flache, in die Würfelseiten eingesenkte Pyramiden, an dem Steinsalz- und Sylvinkristall verschiedene Orientierung. Am Steinsalzwürfel liegen die Kanten der Pyramide so, dass die Grundkanten den Würfelkanten parallel und die Seitenkanten den Diagonalen der Würfelflächen parallel gehen, während die Kanten der eingesenkten Pyramiden des Sylvinwürfels weder dessen Kanten noch den Flächendiagonalen parallel gehen. Da nun aus Form und Lage der Ätzfiguren

Schema III



Schema IV

die Symmetrie eines Kristalls ersichtlich ist, bilden der Sylvin und ebenso der Salmiak reguläre Kristalle mit einem Symmetriezentrum, allen Symmetrieachsen aber ohne Symmetrieebene. Es zeigt sich nun, dass auch das Sylvinmolekül mit seinen drei positiven Atomgruppen, einer positiven und einer negativen Bindungsgruppe, und das Salmiakmolekül, das eine positive Atomgruppe und zwei positive und zwei negative Bindungsgruppen aufweist, hinsichtlich der Atomgruppen (die in ungerader Anzahl vertreten sind) keine Symmetrieebene besitzen kann, während beim *NaCl*-Molekül (zwei positive Atomgruppen, eine positive und eine negative Bindungsgruppe) eine solche vorhanden ist. Es wäre natürlich von grösster Wichtigkeit, weitere diesbezügliche Betrachtungen anzustellen, und überhaupt zu untersuchen, ob sich klare Beziehungen zwischen den aus unseren Atommodellen abgeleiteten Molekülmodellen und den Kristallsystemen, denen die Verbindungen angehören, auffinden und feststellen lassen. Allerdings werden bei dem Prozess der Kristallisationen auch noch andere Momente als Symmetrie-

verhältnisse des einzelnen Moleküls mitsprechen, daher auch die zahlreichen Kombinationen innerhalb ein und desselben Systems.

Die Verbindung *NaCl* enthält pro Molekül ein Atom *Na* und ein Atom *Cl*. Diese Ausdrucksweise besitzt streng genommen jedoch nur Gültigkeit, wenn wir die quantitative Zusammensetzung des Stoffes Steinsalz bezeichnen wollen, während in qualitativer Beziehung ein Molekül Steinsalz die Elemente Natrium und Chlor als solche nicht enthält. Dass dies so sein muss, ergibt sich ohne weiteres. Denn einmal erscheint ein Stück Steinsalz genau ebenso homogen wie ein Stück Eisen, und Wasser täuscht dieselbe Homogenität vor wie Quecksilber. Sodann hat ein Stück Steinsalz weder Eigenschaften des *Na* noch Eigenschaften des *Cl*; und Wasser besitzt nicht die geringste Ähnlichkeit weder mit Wasserstoff noch mit Sauerstoff. Aus diesen beiden Tatsachen folgt nun mit zwingender Notwendigkeit, dass im Molekül nicht zwei oder drei Atome vorhanden sind, die sich mit einer Valenzhand festhalten; denn wenn dies der Fall wäre, müsste ein System, das einfach durch Zusammenkuppelung von zwei oder drei Atomen entsteht, Eigenschaften seiner einzelnen Komponenten zeigen. Wie schon erwähnt und wie allgemein bekannt, hat aber ein Stück Steinsalz nicht die entfernteste Ähnlichkeit mit seinen beiden Komponenten Natrium und Chlor.

Auf Grund des aufgestellten Atom- und Molekülmodells wird dieses Verhalten nun sofort klar, ja diese Modelle fordern geradezu dieses Verhalten einer Verbindung. Das Natriumatom besitzt eine freie positive Ladung und eine positive Gruppe (bzw. neun Valenzsysteme), wenn wir von den neutralen Kombinationen der Mittelzone Abstand nehmen, und Chlor hat in seinen Atomen sieben Valenzsysteme und eine positive Gruppe. Umgekehrt ist nur ein System aus einer positiven Gruppe und einem Valenzsystem Natrium, und nur eine Kombination von einer positiven Gruppe mit sieben Valenzsystemen besitzt die Eigenschaften des Chlor. Wir haben nun im Steinsalzmolekül weder ein System bestehend aus einer positiven Gruppe und einem Valenzsystem noch einen Komplex, der neben einer positiven Gruppe sieben Valenzsysteme besitzt, also haben wir in einem Steinsalzmolekül auch kein Natrium und kein Chlor, und das Molekül *NaCl*, das aus drei positiven und einer negativen Gruppe besteht, muss neue, von Natrium und Chlor verschiedene Eigenschaften zeigen. Die chemische Formel bringt daher nicht die qualitative Zusammensetzung des Moleküls zum Ausdruck, sondern lediglich dessen quantitative Zusammensetzung, sowie die Art seiner Bildung und die Art einer eventuell möglichen Zerlegung, die beide nur in einer, der

bekannten Weise verlaufen können, was auf inneratomare Kräfte zurückzuführen sein wird. So besagt die Formel *NaCl* richtigerweise nur, dass der so benannte Stoff ebensoviel positive und negative Elementarladungen pro Molekül enthält wie ein *Na*-Atom und ein *Cl*-Atom zusammen, dass dieser Stoff aus *Na*- und *Cl*-Atomen hergestellt werden kann, und dass dieser Stoff endlich durch geeignetes Verfahren in *Na* und *Cl* zerlegt werden kann. Dagegen kann die Formel nicht besagen, in diesem Stoff, wie er hier ist, ist Natrium und ist Chlor enthalten; denn tatsächlich enthält ja ein Stück Steinsalz kein Natrium und kein Chlor, sondern etwas Neues, das aus diesen beiden entstand. Ein Molekül unterscheidet sich demnach von seinen Atomen einmal dadurch, dass es keine Wertigkeit besitzt und zum andern, dass es möglich ist, einzelne Gruppen des Moleküls zu zerstören, während dies bei den Atomen bis jetzt noch nicht gelungen ist. Dagegen besitzt jedes Molekül ebenso spezifische, individuelle Eigenschaften wie seine Atome, was sich aus unserer Verbindungshypothese ohne weiteres ergibt. Betreffs die Konstitution ist ein Molekül von einem Atom nur dadurch zu unterscheiden, dass es zweierlei Gruppen und keine Valenzsysteme besitzt.

III. Wechsel der Valenz und Konstanz des typischen Charakters der Elemente.

Der chemische Charakter eines Elementes ist vor allem durch den Bau der Mittelzone seines Atoms bedingt, also durch die Zahl der freien positiven Elementarladungen. Erst in zweiter Linie kommt der Kernbau für das chemische Verhalten eines Atoms in Betracht. Daher haben chemisch analoge Elemente, Elemente, die ihres verwandten chemischen Charakters wegen im periodischen System in derselben Gruppe unterzubringen sind, dieselbe Zahl freier positiver Elementarquanten in der Mittelzone ihrer Atome, und nur die Differenz Zahl der positiven Kerngruppen weniger Zahl der negativen Kerngruppen variiert für verschiedene Elemente mit derselben Maxivalenz.

Die chemischen Eigenschaften eines Elementes offenbaren sich nun besonders durch die Art seiner chemischen Reaktionen, durch die Art der Verbindungen, die es bildet, und somit also durch seine Wertigkeit. Analoge Elemente werden daher, wenigstens in ihrem normalen Verhalten, dieselbe Valenz besitzen, und diese Wertigkeit, die meistenteils mit der Maxi- bzw. Minivalenz des betreffenden Elementes zusammenfällt, kommt nun durch die Zahl der Valenzsysteme zum Ausdruck.

Natrium, Kalium und Silber sind in ihren normalen und beständigsten Verbindungen einwertig; sie besitzen in der Mittelzone ihrer Atome je

eine freie positive Elementarladung (bzw. 8 + 1 freie positive Elementarquanten). Ähnlich hat das Blei der Gruppe IV vier freie positive Elementarquanten in der Mittelzone seiner Atome, und die Atome von Osmium oder Nickel, die in den Verbindungen OsO_4 bzw. $Ni(CO)_4$ ihre Maxivalenz VIII zeigen, weisen in ihren Mittelzonen acht freie positive Ladungen auf.

Nun kann aber bei ein und demselben Element die Wertigkeit wechseln. Kohlenstoff ist IV- und II-wertig (CO_2, CO); Eisen bildet Ferro- und Ferriverbindungen ($FeCl_2$, $FeCl_3$), und 2 Atome Stickstoff können 1, 2, 3, 4 oder 5 Atome Sauerstoff binden (gemäss den Verbindungen N_2O, NO, N_2O_3, NO_2 und N_2O_5). Die Valenz eines Elementes ist also variabel; der spezifische chemische Charakter eines Grundstoffes ändert sich dagegen nicht. Uran ist Uran, ob nun seine Atome VI- oder IV-wertig sind, und das II-wertige Blei ist nicht etwa Quecksilber, sondern Blei ebenso wie das IV-wertige Element.

Der chemische Charakter eines Elementes, der mithin also nicht variabel ist, wird nun durch die ebenfalls gleichbleibende Zahl der freien positiven Elementarquanten seiner Atome bestimmt. Daraus folgt, dass eine Änderung der Valenz, die offenbar durch eine Änderung im Atombau bewirkt werden muss, nicht mit einer Änderung der Zahl der freien positiven Ladungen verbunden sein kann. Wie kommen nun die Variationen der chemischen Wertigkeiten zustande?

Jedes Atom hat um seine freien positiven Ladungen einen Elektronenring, in dem sich in normalem Zustand, d. h. in dem Zustand, in dem das Atom seine Maxi- (bzw. Normal)valenz besitzt, ebenso viele Elektronen befinden, als der konzentrische Ring der positiven Partikelchen freie positive Ladungen enthält. Je ein positives Partikelchen samt seinem korrespondierenden Elektron nannten wir ein Valenzsystem. Es lässt sich nun sagen, diese Valenzsysteme bestimmen die Wertigkeit eines Elementes, und ihre Zahl ist daher variabel; die freien positiven Ladungen allein dagegen machen den spezifischen chemischen Charakter des Atoms aus, und ihre Zahl ist nicht variabel. Mithin muss die Änderung der Wertigkeit auf eine Änderung der Zahl der Kompensationselektronen der Mittelzone des Atoms zurückzuführen sein.

Blei hat pro Atom vier freie positive Ladungen und in dem zu diesem Ring aus elektropositiven Partikelchen konzentrischen Elektronenring vier Korpuskeln. Durch die vier freien positiven Elementarquanten kommt nun der spezifische Charakter zum Ausdruck, durch den dieses Atom vor allen anderen Atomen derselben Reihe unterschieden ist, und der das Atom eben als Bleiatom kennzeichnet; oder, da die chemischen

Eigenschaften eines Elementes durch seine Gruppenangehörigkeit, durch seine Maxivalenz bezeichnet werden, lässt sich auch sagen, die vier freien positiven Elementarquanten des unter Diskussion stehenden Atoms geben die Maxivalenz des Atoms an. Die Wertigkeit an und für sich ist aber nicht lediglich durch die freien positiven Ladungen bestimmt, sondern durch die Zahl der schon erwähnten Valenzsysteme, die im Falle des Blei unter normalen Umständen 4 beträgt.

Blei ist vierwertig: es besitzt im Atom vier Valenzsysteme; Quecksilber ist zweiwertig: seine Atome weisen zwei Valenzsysteme auf. Nun kann aber beim Bleiatom der Fall eintreten, dass in Anbetracht der bei Vollzug einer chemischen Verbindung herrschenden äusseren Bedingungen, sowie auf Grund der Natur der Atome, mit denen sich die Bleiatome verbinden, von den vier Elektronen des Elektronenringes zwei ausscheiden und in die äussere Elektronensphäre rücken. Mithin hat das Bleiatom nur noch zwei Valenzsysteme, d. h. das Blei ist nun zweiwertig genau wie Quecksilber. Das Bleiatom besitzt aber nach wie vor vier freie positive Elementarquanten und unterscheidet sich so von dem gleichwertigen Quecksilber, dessen Atome im Besitz von nur zwei freien positiven Ladungen sind. Indium ist im Maximum dreiwertig; es besitzt im Atom drei Valenzsysteme. Tritt aus dem Elektronenring ein Elektron aus, so wird das Atom zweiwertig, und wenn noch ein weiteres Elektron ausscheidet, haben wir das Indium mit der Wertigkeit I. In Tabelle 3 sind verschiedene Elemente mit wechselnden Valenzen zusammengestellt, unter Angabe der Zahl der Valenzsysteme und der Zahl der freien positiven Elementarladungen.

Bei jeder Verbindung, an der nun die Elemente nicht mit ihren Maxivalenzen beteiligt sind, treten nur die Valenzsysteme zu Gruppen zusammen, wobei ebensoviel positive wie negative Bindungsgruppen entstehen. Dabei bleiben bei den Atomgruppen des einen oder des andern Elementes noch einzelne freie positive Ladungen; da diese aber keine korrespondierenden Elektronen besitzen, erscheint das Molekül nullwertig. Unter besonderen Bedingungen können aber natürlich aus der äusseren Elektronensphäre des Moleküls etliche Elektronen zu einem Elektronenring zusammentreten, so dass das Molekül eine Wertigkeit erhält und dadurch eine weitere Verbindung eingehen kann. So ist z. B. das Molekül SO_2 nullwertig. Da es aber ausser einer positiven Atomgruppe, zwei positiven und zwei negativen Bindungsgruppen noch zwei freie positive Ladungen, die gewöhnlich ohne Kompensationselektronen sind, besitzt, kann es unter Umständen auch zweiwertig werden: Leitet man SO_2 und O_2 über eine Kontaktsubstanz, so treten aus Stabi-

Tabelle 3.

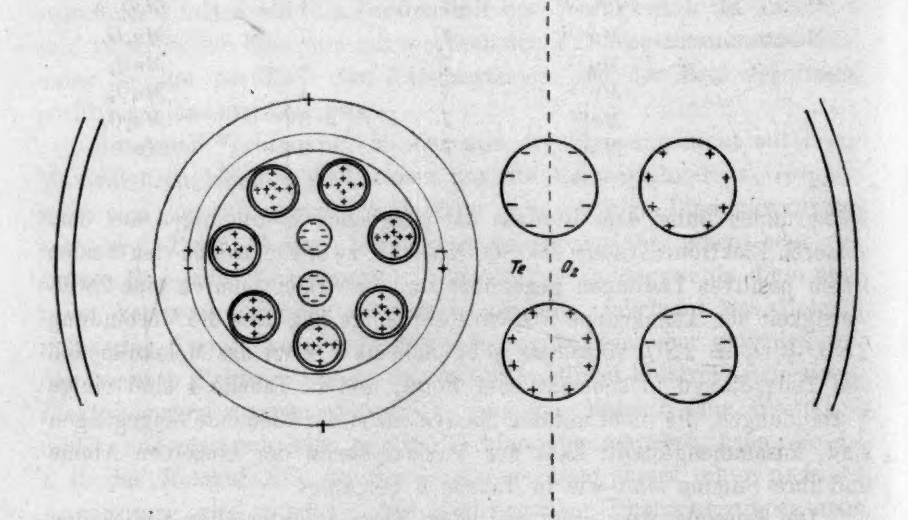
Element	Atom	Zahl der freien posit. El.-Ladungen	Zahl der Valenz-systeme	Beispiel einer Verbindung
Kohlenstoff	C^{IV}	4	4	CO_2
„	C^{II}	4	2	CO
Thallium	Tl^{III}	3	3	$Tl(HO)_3$
„	Tl^{I}	3	1	$Tl(OH)$
Quecksilber	Hg^{II}	2	2	$HgCl_2$
„	Hg^{I}	2	1	Hg_2Cl_2
Kupfer	Cu^{I}	9 (1)	9 (1)	Cu_2S
„	Cu^{II}	9	2	CuS
Stickstoff	N^{V}	5	5	N_2O_5
„	N^{IV}	5	4	NO_2
„	N^{III}	5	3	N_2O_3
„	N^{II}	5	2	NO
„	N^{I}	5	1	N_2O
Chrom	Cr^{VI}	6	6	CrO_3
„	Cr^{III}	6	3	$CrCl_3$
„	Cr^{II}	6	2	$CrSO_4$
Uran	U^{VI}	6	6	$UO_2(NO_3)_2$
„	U^{V}	6	5	UCl_5
„	U^{IV}	6	4	UCl_4
„	U^{III}	6	3	UCl_3
Chlor	Cl^{VII}	7	7	Cl_2O_7
„	Cl^{V}	7	5	Cl_2O_5
„	Cl^{III}	7	3	Cl_2O_3
„	Cl^{I}	7	1	Cl_2O
Mangan	Mn^{VII}	7	7	Mn_2O_7
„	Mn^{VI}	7	6	MnO_3
„	Mn^{IV}	7	4	MnO_2
„	Mn^{III}	7	3	Mn_2O_3
„	Mn^{II}	7	2	MnO

litätsgründen unter dem Einfluss der gegebenen Bedingungen aus dem äusseren Elektronensystem des SO_2-Moleküls zwei Elektronen den beiden freien positiven Ladungen gegenüber und bewirken dadurch eine Zweiwertigkeit der Atomgruppe SO_2, was zur Folge hat, dass die Verbindung $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ vonstatten geht. Schema V zeigt das Molekülmodell von Tellurdioxyd in schematischer Form, und in Tabelle 4 sind einige Verbindungen, die nicht mit den Maxivalenzen der Elemente eingegangen sind, zusammengestellt; Zahl der Valenzsysteme der einzelnen Atome und ihre Summe sind wie in Tabelle 2 beigefügt.

Die Tatsache, dass nicht bei jedem Element unter allen Umständen sämtliche freien positiven Ladungen an der Bildung von Valenzsystemen

Tabelle 4.

Molekül	Zahl der Valenzsysteme in den einzelnen Atomen	Summe der Valenzsysteme	Zahl der pos. u. neg. Bindungsgruppen	Freie Valenzsysteme	Freie pos. Elementarladungen ausserhalb der Valenzsysteme
CO	2 6	8	1	0	C^{II} : 2
Hg_2O	2 6	8	1	0	2 Hg^{I} : 2·1
$TlCl$	1 7	8	1	0	Tl^{I} : 2
TiO	2 6	8	1	0	Ti^{III} : 2
Ti_2O_3	2·3 3·6	24	3	0	2 Ti^{III} : 2.1
$CeCl_3$	3 3·7	24	3	0	Ce^{III} : 1
PbO	2 6	8	1	0	Pb^{II} : 2
C_6H_6	3·4 + 3·2 6	24	3	0	3 C^{II} : 3·2
PCl_3	3 3·7	24	3	0	P^{III} : 2
VCl_4	4 4·7	32	4	0	V^{IV} : 1
TeO_2	4 2·6	16	2	0	Te^{IV} : 2
$TeCl_2$	2 2·7	16	2	0	Te^{II} : 4
$MoCl_3$	3 3·7	24	3	0	Mo^{III} : 3
WCl_5	5 5·7	40	5	0	W^{V} : 1
$CHCl_3$ [1]	4 1 3·1	8	1	0	Cl^{I} : 3·6
$Hg(CN)_2$	2 2·2 2·5	16	2	0	2 C^{II} : 2·2
K_3AsS_3	3·1 3 3·6	24	3	0	As^{III} : 2
H_2SO_3 [1]	2·1 4 3·6	24	3	0	S^{IV} : 2
$FeSO_4$	2 6 4·6	32	4	0	Fe^{II} : 6
$SOCl_2$	4 6 2·7	24	3	0	S^{IV} : 2
$Cr(OH)_3$	3 3·6 3·1	24	3	0	Cr^{III} : 3
$Pb(NO_3)_2$	2 2·5 6·6	48	6	0	Pb^{II} : 2
$HClO_3$ [1]	1 5 3·6	24	3	0	Cl^{II} : 2
$KHSO_3$	1 1 4 3·6	24	3	0	S^{IV} : 2
$(NH_4)_3SbS_3$	3·5 12·1 3 3·6	48	6	0	Sb^{III} : 2
$PbCuSbS_3$	2 1 3 3·6	24	3	0	Pb^{II} : 2; Sb^{III} : 2
$TlAl(SO_4)_2$	1 3 2·6 8·6	64	8	0	Tl^{I} : 2



Schema V.

[1]) Vgl. meine nächste Arbeit.

beteiligt sind, ist auf Stabilitätsgründe des äusseren Elektronensystems zurückzuführen, die ihrerseits wieder von Druck, Temperatur, Affinität der anderen vorhandenen Atome usw. abhängig sind und mit diesen variieren.

Schwierigkeiten scheinen in dieser Beziehung nur die Glieder der Gruppe I, und vor allem die der Untergruppe B angehörigen Elemente zu machen. Denn einmal zeigen schon Natrium und Kalium z. B. neben ihrer weitaus häufigsten; normalen Wertigkeit I auch eine Zweiwertigkeit, sodann sind im Falle Kupfer und Gold die Kupriverbindungen des zweiwertigen Atoms Kupfer bzw. die Auriverbindungen des Goldatoms mit der Valenz III viel beständiger als die Verbindungen der einwertigen Atome.

Wie aber bereits erwähnt wurde, dürften bei den Elementen der I. Gruppe des periodischen Systems in der Mittelzone aus Stabilitätsgründen neun freie positive Elementarquanten vorhanden sein. Im Falle der Einwertigkeit steht diesen Elementarladungen ein Elektron (eventuell auch neun Elektronen) gegenüber, während in den Atomen mit der Valenz II oder III der Elektronenring aus zwei bzw. aus drei Elektronen gebildet ist. Dass bei Kupfer und bei Gold die Wertigkeiten, die der Gruppenvalenz nicht entsprechen, die beständigsten und häufigsten Verbindungen liefern, dafür dürften Stabilitätsgründe des gesamten Atombaues, insbesondere der leider unbekannten äusseren Elektronensphäre ausschlaggebend sein.

Die Tatsache dagegen, dass die Atomgruppe SO_2 sowohl als Molekül als auch als zweiwertiger Komplex auftreten kann, ist vor allem auf besondere äussere Einflüsse (Temperatur, Natur der in Reaktion tretenden Substanzen usw.) zurückzuführen. Dasselbe gilt, wenn ein Atom C und ein Atom O bald das Molekül Kohlenoxyd (C zweiwertig), bald das zweiwertige Radikal Karbonyl (C vierwertig) liefern (Formaldehyd, H_2CO; Aceton, $(CH_3)_2CO$; Nickeltetrakarbonyl, $Ni(CO)_4$; Karbonylsulfid, COS; Phosgen, $COCl_2$). NO_2 ist als Stickstoffdioxyd nullwertig (Molekül), als Nitrogruppe einwertig (Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$; Nitrylfluorid, FNO_2), und die Atomgruppe NO kann nullwertig (Stickoxyd), einwertig (Nitrosyl; Nitrosylchlorid, $NOCl$, Nitrosobenzol, C_6H_5NO) und dreiwertig (Aminoxyd; Dimethylanilinoxyd, $(CH_3)_2C_6H_5NO$) auftreten. Im Stickoxyd ist der Stickstoff zweiwertig (2 Valenzsysteme); im Nitrosyl haben wir ein dreiwertiges N-Atom, und im Aminoxyd besitzt der Stickstoff die Valenz V.

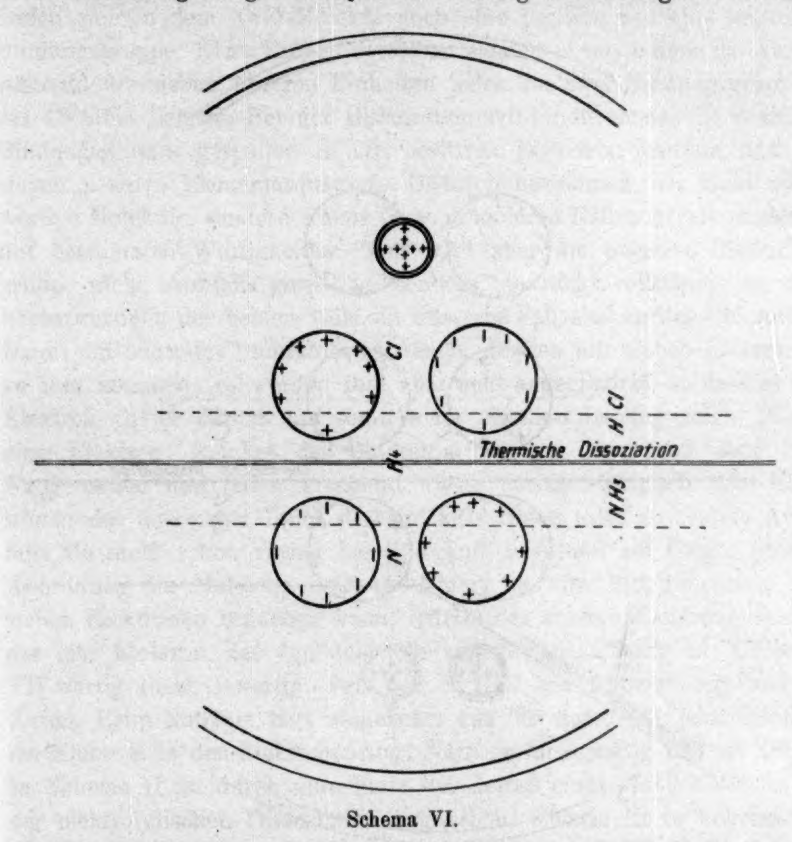
IV. Die Dissoziation. Valenz und elektrische Ladung der Atome.

Die chemischen Verbindungen können auf dreierlei Arten zersetzt oder dissoziiert werden, und man unterscheidet daher eine hydrolytische Dissoziation, eine elektrolytische Dissoziation und eine thermische Dissoziation. Der Hauptsache nach unterscheiden sich diese Dissoziationen, von denen wir die beiden ersten für unsere Zwecke vereinigen können, dadurch, dass bei der hydrolytischen und elektrolytischen Dissoziation die Moleküle derart zerlegt werden, dass die entstehenden Teile (Ionen) entsprechende Wertigkeiten besitzen und entgegengesetzte elektrische Ladungen zeigen, während die thermische Dissoziation elektrisch neutrale und nullwertige Moleküle liefert.

Nach dem aufgestellten Atom- und Molekülmodell verläuft nun der Vorgang der thermischen Dissoziation so, dass die entstehenden Produkte nur positive und negative Gruppen (bzw. neutrale Systeme) besitzen, dagegen keine Valenzsysteme. Es tritt also eine Spaltung zwischen zwei oder mehreren Gruppen ein. So dissoziiert das Molekül NH_4Cl in die beiden Moleküle NH_3 und HCl derart, dass von den fünf Gruppen (eine Atomgruppe, zwei positive und zwei negative Bindungsgruppen) zwei (eine positive und eine negative Bindungsgruppe) abgetrennt werden, jedoch so, dass solche Komplexe, die ausserhalb der Verbindung ein Atom bilden und in der Verbindung durch besondere Kräfte zusammengehalten werden, nicht getrennt werden. Schema VI stellt den Verlauf der thermischen Dissoziation für NH_4Cl schematisch dar. Die Doppellinie gibt die Richtung, in der der Zerfall vor sich geht, an. In Schema VII ist ebenso die Zerlegung des Systems $CaCO_3$ durch Hitze in CaO und CO_2 schematisch festgehalten. Durch die gestrichelten Linien ist die Zusammensetzung der Moleküle aus ihren Atomen gekennzeichnet. Eventuell vorhandene neutrale Systeme blieben, da in diesem Zusammenhang belanglos, unberücksichtigt.

Bei der thermischen Dissoziation werden also weder solche Komplexe, die durch atomare Kräfte zusammengehalten werden (Cl: eine Atomgruppe und sieben Valenzsysteme) getrennt, noch erstreckt sich die Zerlegung auf die Sprengung einer Gruppe. Anders liegt der Sachverhalt bei der hydrolytischen und elektrolytischen Dissoziation. Hier werden nicht nur positive Gruppen in freie positive Ladungen zerlegt, sondern auch atomare Komplexe werden, wenigstens in bezug auf die Elektronen, zerstört. Diese beiden Vorgänge bewirken nun, dass erstens die Spaltprodukte hier nicht wie bei der thermischen Dissoziation nullwertig sind, und dass sie zweitens nicht elektrisch neutral sind. Durch die Zerstörung von Gruppen entstehen freie positive Elementarladungen,

die die Wertigkeiten der Spaltprodukte bedingen, und zwar entsprechende Wertigkeiten, die entweder gleich sind (in entgegengesetztem Sinne) oder sich zu acht ergänzen (in gleichem Sinne). (Vgl. hierüber den V. Teil dieser Abhandlung.) Andererseits bewirkt die Trennung von im Atom zusammengehörigen Komplexen in bezug auf die negativen Elek-

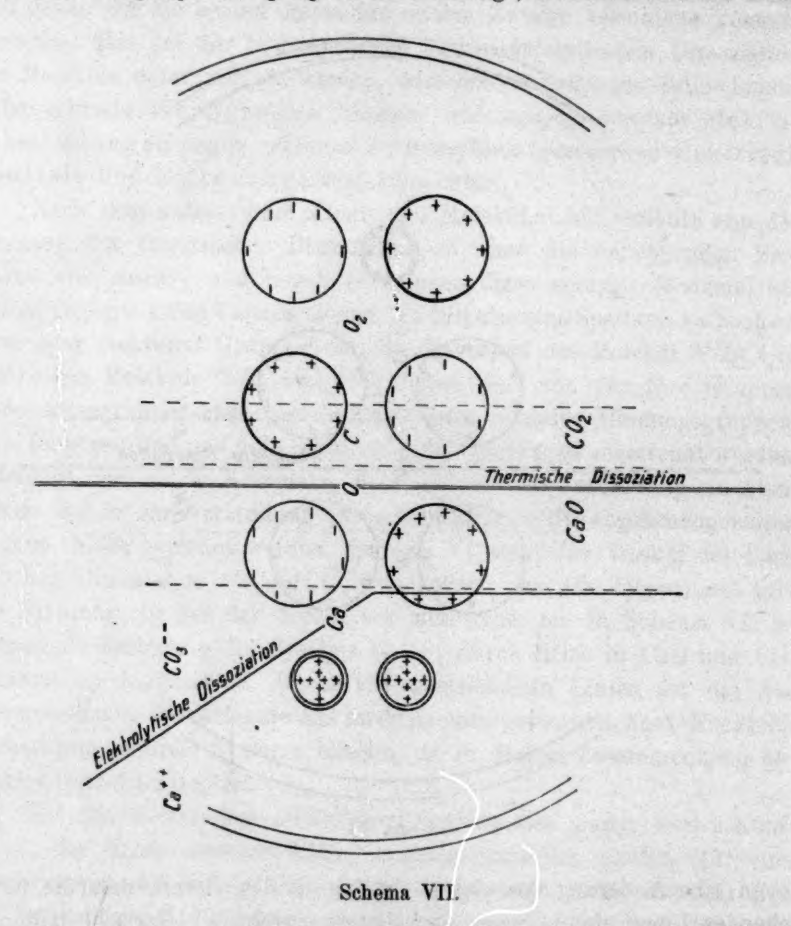


Schema VI.

tronen eine Änderung des elektrischen Zustandes, derart, dass die entstehenden Ionen gleich grosse aber entgegengesetzte elektrische Ladung zeigen.

Wenn wir eine Lösung von Kochsalz z. B. in Wasser herstellen, so wird ein Teil der *NaCl*-Moleküle gespalten in die Ionen Natrium und Chlor. In Wirklichkeit handelt es sich hier ja wohl um keinen Gleichgewichtszustand von dissoziierten und nichtdissoziierten Molekülen, sondern das in Erscheinung tretende Gleichgewicht ist nur ein vorgetäuschtes. In Wirklichkeit bildet sich in einer Kochsalzlösung ein

stationärer Zustand heraus, bei dem ebensoviel Moleküle in der Zeiteinheit zu *Na*- und *Cl*-Atomen dissoziieren, als durch Vereinigung von *Na*- und *Cl*-Atomen neu gebildet werden. Die Gleichung $NaCl = Na + Cl$ ist also auch umkehrbar: $Na + Cl = NaCl$. Werden jedoch durch irgendwelchen Vorgang die Spaltprodukte beseitigt, was durch Durchleiten



Schema VII.

eines elektrischen Stromes z. B. erreicht wird, so zerlegen sich weitere *NaCl*-Moleküle, damit der stationäre Zustand, der ausgedrückt ist durch die Gleichung:

$$NaCl \rightleftarrows Na + Cl,$$

nicht gestört wird.

In der Kochsalzlösung finden sich also Natrium- und Chloratome, und zwar sind diese Atome elektrisch geladen. Das Atom Natrium hat

nach der üblichen Ausdrucksweise eine positive Ladung, es ist ein Kation; das Chloratom besitzt eine negative Ladung; es ist ein Anion. Woher stammen nun diese elektrischen Ladungen?

Das Steinsalzmolekül besitzt zwei positive Atomgruppen, von denen eine vom Natriumatom, die andere vom Chloratom stammt. Ausserdem finden sich in dem *NaCl*-Molekül noch eine positive und eine negative Bindungsgruppe. Eine Einheit derselben stammt je aus einem *Na*-Atom, während die sieben übrigen Einheiten jeder der zwei Bindungsgruppen das *Cl*-Atom lieferte. Bei der Dissoziation wird nun einmal die positive Bindungsgruppe gespalten in ein positives Elementarquantum und in sieben positive Elementarquanten. Dadurch bekommen wir nicht nullwertige Moleküle, sondern Atome (bzw. in anderen Fällen Atomkomplexe) mit bestimmten Wertigkeiten. Nun wird aber die negative Bindungsgruppe nicht ebenfalls gespalten, sondern sie rückt vollständig an den höchstwertigen der beiden Teile, in unserem Fall also an das Chloratom. Damit ein neutrales Chloratom entstände, dürften nur sieben Elektronen zu ihm kommen; es werden ihm aber acht angegliedert, so dass es ein Elektron zuviel besitzt und somit eine negative Ladung zeigt. Dieses eine Elektron, welches das Chloratom zu viel hat, fehlt aber dem Natriumatom und daher erscheint dieses positiv elektrisch. Die Elektronen des äussersten Teiles des Moleküls treten jedes zu seinem Atom, falls sie nicht schon vorher bei ihm sind, eventuell auf Grund polarer Anordnung im Molekül. Beim *Cl*-Atom, das im Elektronenring nur sieben Elektronen brauchen kann, tritt in das äussere Elektronensystem das eine Elektron, das von den acht angegliederten übrig ist: Chlor ist VII-wertig (bzw. I-wertig; vgl. den V. Teil der Abhandlung) und ist Anion. Beim Natrium tritt umgekehrt aus der äusseren Elektronenzone ein Elektron in den Elektronenring: Natrium ist I-wertig und ist Kation. In Schema II ist durch eine Linie der Zerfall eines *NaCl*-Moleküls bei der elektrolytischen Dissoziation angegeben. Ebenso ist in Schema VII die Richtung, in der diese Dissoziation bei einem $CaCO_3$-Molekül wirkt, markiert. In diesem Fall verliert das *Ca*-Atom zwei Elektronen, so dass es mit zwei positiven Ladungen versehen erscheint; das komplexe Ion CO_3 enthält zwei negative Elektronen zuviel und ist somit doppelt negativ elektrisch geladen.

Schicken wir einen elektrischen Strom durch die Lösung mit den dissoziierten Steinsalz- oder Kalkspatmolekeln, so wandern die mit einem Mangel an Elektronen behafteten Kationen an die negative Elektrode und nehmen hier die fehlenden Elektronen auf, während die Anionen an der positiven Elektrode ihre überschüssigen Elektronen abgeben.

Durch den Vorgang und die übliche Deutung der Elektrolyse hat es den Anschein, als ob die Ursache der Valenz und die der elektrischen Ladung eines Atoms dieselbe wäre. Dies dürfte jedoch nicht der Fall sein. Das geht schon daraus hervor, dass nicht nur das (elektrische) Ion *Na* z. B. einwertig ist, sondern auch das (unelektrische) Atom *Na*. Sowohl beim Überleiten eines Chlorstromes (mit elektrisch neutralen *Cl*-Molekülen) über erwärmtes metallisches Natrium (eine Anhäufung von neutralen *Na*-Atomen), als auch bei der Vergrösserung der Konzentration der *Cl*-Ionen einer *NaCl*-Lösung, das bedeutet bei der Reaktion Natriumion + Chlorion = Natriumchloridmolekül, geht das Natrium Verbindungen als einwertiges Atom ein. Sowohl das elektrische wie auch das unelektrische Atom besitzt seine ihm spezifische Wertigkeit.

Dies ergibt sich vor allem auch aus neueren Untersuchungen betreffs Anoden-, Kanal- und α-Strahlen. Auch das doppelt elektropositive Heliumatom wie es von Uran oder Radium emittiert wird, ist chemisch vollständig inert, also nullwertig. Sodann kann das Kohlenstoffatom, das gewöhnlich elektrisch neutral ist, in den Anodenstrahlen ein oder zwei positive Ladungen tragen. Ebenso gibt es positive und negative Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffatomstrahlen, gibt doppelt positive Sauerstoff- und Stickstoffatomstrahlen, positive Heliumatom- und Wasserstoffmolekülstrahlen, Quecksilberatomstrahlen mit ein, zwei, drei ja acht positiven Ladungen pro Atom und Anodenstrahlen aus Jod- und Bromatomen.

Jedes Atom kann demnach neutral erscheinen, sowie positiv oder negativ mit einer oder mehreren Einheitsladungen auftreten, gleichgültig, welche chemische Natur es besitzt, welche Valenz es aufweist. Allerdings stehen bei der Erscheinung der Dissoziation von Molekülen in einer Lösung, sowie bei der Stossionisierung der Gasmoleküle Valenz und elektrische Ladung in enger Beziehung, was eben mit dem Atombau zusammenhängt. So zeigt bei der Elektrolyse das einwertige Quecksilberatom eine elektropositive Ladung, weil es nur ein Valenzsystem besitzt, das sich an der Bildung von Bindungsgruppen beteiligen kann; das zweiwertige Quecksilber dagegen, das zwei Valenzsysteme besitzt, geht bei der Dissoziation zweier Elektronen verlustig: Das Ion des zweiwertigen Quecksilbers ist doppelt mit der positiven Einheitsladung versehen.

Nach unserem Atommodell besteht die Valenz eines Atoms in der Tendenz, die Zahl seiner Valenzsysteme zu acht oder einem ganzen Vielfachen hiervon zu ergänzen. Der elektrische Zustand eines Atoms hängt dagegen allein von der Zahl der Elektronen im äusseren Elek-

tronensystem ab. Daher kann das Quecksilberatom, das bei der Elektrolyse stets entweder einen Verlust von einem Elektron oder von zwei Elektronen aufweist, unter besonderen Bedingungen auch einmal drei, ja acht Elektronen verlieren, wie die Strahlungserscheinungen zeigen, und das Kation Wasserstoff kann ebensogut negativ elektrisch geladen erscheinen, wie das Anion Brom oder Jod positiv. Valenz und elektrischer Charakter eines Elementes haben demnach nicht identische Ursachen, aber ihre Ursachen stehen in engstem Zusammenhang, wie bei der Erörterung des elektrochemischen Charakters der Atome des weiteren ersichtlich werden wird. Diese Tatsache beruht eben darauf, dass ein Teil der den elektrischen Charakter bestimmenden Atomelektronen auch zur Bildung der Valenzsysteme herangezogen wird.

Sowohl das I-wertige als auch das II-wertige Quecksilberatom, sowohl das Atom wie auch das Ion Quecksilber haben stets zwei freie positive Ladungen in ihrer Mittelzone, und daher gehören sie sämtlich der Stoffgattung Quecksilber an. Ebenso kann der Stickstoff als I-, II-, III-, IV- und V-wertiges Element auftreten; er kann elektrisch neutral sein, eine negative Ladung besitzen oder eine bzw. zwei positive Ladungen vortäuschen; immer aber haben wir Stickstoff vor uns, immer besitzt die Mittelzone des Atoms fünf freie positive Ladungen. Diese freien positiven Ladungen sind es somit, die im ewigen Wechsel bestehen, die den Charakter eines Elementes ausmachen, gleichgültig ob dasselbe als Atom oder als Ion in Erscheinung tritt, ob es diese oder jene Valenz zeigt, ob es ein oder mehrere negative Einheitsladungen zu viel oder zu wenig aufweist, ob es säurebildend oder basenbildend ist.

V. Der elektrochemische Charakter und die Valenz der Atome.

Die Elemente der Gruppen I, II und III des periodischen Systems sind basenbildende Elemente, oder nach der üblichen Ausdrucksweise elektropositive Elemente; die Glieder der Gruppen V, VI und VII sind säurebildend, oder elektronegativ. Die Elemente der Übergangsgruppe IV können wir neutral heissen, obwohl unter ihnen sowohl ausgesprochene Säurebildner (Kohlenstoff) als auch stark basische Elemente (Blei) anzutreffen sind. Im allgemeinen zeigen sie jedoch amphoteren Charakter, wie auch schon etliche Glieder der Gruppe III.

Es findet somit innerhalb jeder Horizontalreihe des periodischen Systems ein Übergang statt von stark basischen (elektropositiven) Elementen über schwächer basische und amphotere Glieder zu schwach elektronegativen und endlich zu ausgeprägt elektronegativen (säure-

bildenden) Elementen. Im allgemeinen treten nun besonders Elemente mit möglichst entgegengesetztem elektrochemischen Charakter leicht zu Verbindungen zusammen. Elektropositive Elemente verbinden sich mit elektronegativen und umgekehrt. So ist namentlich die chemische Affinität zwischen den Gliedern der Gruppen I und II des periodischen Systems einerseits und denen der Gruppen VII und VI andererseits sehr gross. Doch kommen auch sehr zahlreiche Ausnahmen vor. Es verbindet sich z. B. der Sauerstoff sowohl mit Chlor als auch mit Wasserstoff oder Rubidium. Ebenso können Stickstoff und Schwefel bald elektropositiv, bald elektronegativ auftreten. All diese Tatsachen finden nun mit Hilfe des aufgestellten Atommodells sehr leicht ihre Erklärung.

Das Wesen einer chemischen Verbindung besteht, wie wir bereits gesehen haben, darin, dass sich die Valenzsysteme der in Reaktion tretenden Atome zu Gruppen vereinigen, und zwar derart, dass keine ungruppierten Valenzsysteme übrig bleiben, und die in Erscheinung tretende Affinität eines Elementes ist nichts anderes als das mehr oder weniger starke Bestreben, die vorhandenen Valenzsysteme zu beseitigen, ein System zu schaffen, das nur Gruppen enthält. Um dieses Ziel nun zu erreichen, sind offenbar zwei Wege möglich; entweder gibt das betreffende Atom seine Valenzsysteme ab, oder aber nimmt es noch weitere auf, so dass die Zahl der schon vorhandenen Valenzsysteme auf 8, 16... ergänzt wird.

Es ist nun klar, dass es im allgemeinen für ein zweiwertiges Element näher liegt, seine zwei Valenzsysteme abzugeben als sechs weitere aufzunehmen; andererseits wird bei einem Glied der Gruppe VI die Tendenz, zwei weitere Valenzsysteme aufzunehmen über die, die vorhandenen sechs abzutreten, überwiegen. Es werden somit die Elemente der Gruppen I, II und III des periodischen Systems beim Eingehen von Verbindungen ihre ein, zwei oder drei Valenzsysteme normalerweise abtreten, während die Glieder der Gruppen V, VI und VII, drei, zwei oder ein Valenzsystem aufzunehmen bereit sind. Daraus ergibt sich, dass alle Elemente, die basenbildend oder elektropositiv sind, die Tendenz zeigen, ihre Valenzsysteme abzutreten, während die Elemente, die zu ihren Valenzsystemen noch weitere aufnehmen wollen, säurebildend oder elektronegativ sind.

Die chemische Wertigkeit eines Elementes gibt nun bei diesem normalen Verhalten an, wieviel Valenzsysteme ein Atom abgeben, bzw. aufnehmen kann. Es besitzen somit Natrium und Chlor beispielsweise gleiche aber entgegengesetzte Valenzen: beide Elemente sind einwertig;

aber die Natriumatome haben das Bestreben, ein Valenzsystem abzugeben, und die Chloratome wollen ein Valenzsystem aufnehmen. Die Tendenzen der Natrium- und Chloratome sind quantitativ gleich, aber qualitativ verschieden, gehen aber trotzdem insofern in einer Richtung, als durch die Abgabe des einen Valenzsystems eines Natriumatoms auch der „Mangel“ eines Chloratoms behoben werden kann, dadurch, dass sich Natrium mit Chlor verbindet. Wir finden also, normalerweise sind die Elemente Natrium, Magnesium und Aluminium je mit ihren Analogonen elektropositiv und bzw. I-, II- und III-wertig. Ebenso sind die Elemente Chlor, Schwefel und Phosphor und ihre Analogone bzw. I-, II- und III-wertig, aber diese Elemente sind elektronegativ. Tabelle 5 zeigt einige Verbindungen, die sich auf Grund der eben aufgestellten Tatsache ergeben und erklären lassen.

Tabelle 5.

Moleküle	Atome	Valenz der Atome [Maxivalenz]	Elektrochemischer Charakter der Atome	Zahl der Bindungsgruppen (positiv u. negativ)
$NaCl$	*Na*	I [I]	el.-pos.	1
	Cl	I [VII]	el.-neg.	
Na_2S	*Na*	I [I]	el.-pos.	1
	S	II [VI]	el.-neg.	
K_2O	*K*	I [I]	el.-pos.	1
	O	II [VI]	el.-neg.	
$MgCl_2$	*Mg*	II [II]	el.-pos.	1
	Cl	I [VII]	el.-neg.	
Mg_3N_2	*Mg*	II [II]	el.-pos.	2
	N	III [V]	el.-neg.	
CaF_2	*Ca*	II [II]	el.-pos.	2
	F	I [VII]	el.-neg.	
BaS	*Ba*	II [II]	el.-pos.	1
	S	II [VI]	el.-neg.	
HgJ_2	*Hg*	II [II]	el.-pos.	2
	J	I [VII]	el.-neg.	
Al_2O_3	*Al*	III [III]	el.-pos.	3
	O	II [VI]	el.-neg.	
In_2S_3	*In*	III [III]	el.-pos.	3
	S	II [VI]	el.-neg.	
NH_3	*N*	III [V]	el.-neg.	1
	H	I [I]	el.-pos.	
PH_3	*P*	III [V]	el.-neg.	1
	H	I [I]	el.-pos.	

Lässt sich der Wechsel des elektrochemischen Verhaltens der Elemente derselben Reihe des periodischen Systems mit dem Atombau erklären, so lässt sich ebenso gut die Tatsache, dass bei Elementen mit gleichem elektrochemischen Charakter dieser bei den einzelnen Elementen verschieden stark ausgeprägt ist, ohne weiteres einsehen. Es ist evident,

dass ein Element wie das Natrium, das nur ein Valenzsystem besitzt und infolgedessen auch nur ein Valenzsystem abzugeben hat, dieses eine Valenzsystem viel leichter abgibt, als das zweiwertige Kalzium seine zwei oder gar das dreiwertige Aluminium seine drei: Natrium ist elektropositiver als Aluminium. Andererseits ist ebenso beim Chloratom die Tendenz ein Valenzsystem zu seinen sieben aufzunehmen grösser als beim Phosphoratom die, drei Valenzsysteme zu seinen fünf vorhandenen aufzunehmen: Chlor ist elektronegativer als Phosphor. Dieselbe Betrachtung gilt natürlich ebenso für sämtliche andern Reihen des periodischen Systems. Die Elemente mit den niedersten Valenzen besitzen immer den ausgeprägtesten elektrochemischen Charakter; bei den Elementen mit den Maxivalenzen III, IV und V, d. h. mit den Normalvalenzen $III^{(+)}$, $IV^{(+)}$ oder $IV^{(-)}$ und $III^{(-)}$ ist der elektrochemische Charakter dagegen ziemlich wenig ausgeprägt und verwischt, daher ihr amphoteres Verhalten.

Wenn wir von einigen Unstimmigkeiten Abstand nehmen, so lässt sich auch innerhalb der Gruppen des periodischen Systems ein regelmässiger Wechsel des elektrochemischen Charakters wahrnehmen, derart, dass innerhalb jeder *A*-Gruppe der elektrochemische Charakter der Gruppe mit steigenden Atomgewichten zunimmt, während in den *B*-Gruppen die Elemente mit den niedersten Atomgewichten den Gruppencharakter am ausgeprägtesten zeigen, wobei stets die Glieder, die den *A*-Reihen des Systems angehören, den Gruppencharakter deutlicher zeigen als die Elemente der *B*-Reihen. Bei den elektropositiven Elementen sind mithin die Elemente, die die meisten positiven Gruppen im Atom besitzen, am elektropositivsten, falls sie den Untergruppen *A* (den Reihen *A*) angehören und am wenigsten basisch, falls sie den Untergruppen *B* (den Reihen *B*) angehören. Ausserdem sind die *A*-Elemente jeder elektropositiven Gruppe stärker basisch als die *B*-Elemente. In Gruppe I ist also das Cäsium das am stärksten basische Element, und da die Glieder der I. Gruppe sowieso „die" basischen Elemente sind, ist Cäsium überhaupt das elektropositivste aller Elemente. Je mehr das Atom also zu Gruppen vereinigte Ladungen besitzt, um so grösser ist bei elektropositivem Charakter die Tendenz, die vorhandenen Valenzsysteme abzugeben. Gegenüber den ausgesprochen basischen und nur basischen Elementen der Gruppe I *A* tritt in den *B*-Elementen der Gruppe I (und ebenso der Gruppen II und III) der basische Charakter zurück und nimmt ausserdem im Gegensatz zu dem Verhalten, das die *A*-Glieder zeigen, mit zunehmender Zahl der Atomgruppen ab, so dass das Gold nahezu zu einem säurebildenden Element wird, womit aufs

engste die Tatsache, dass es hauptsächlich mit der Valenz III auftritt, zusammenhängt. Womit diese Abweichung der elektropositiven *B*-Gruppen von ihren *A*-Gruppen und ebenso, wie wir gleich sehen werden, der elektronegativen *A*-Gruppen von ihren *B*-Gruppen, oder, kürzer ausgedrückt, der *B*-Reihen von den *A*-Reihen, zusammenhängt, lässt sich bis jetzt nicht erkennen; vermutlich wird sie durch Stabilitätsverhältnisse bedingt sein.

Gehen wir nun zu den säurebildenden Elementen über, so zeigt sich, dass hier der Gruppencharakter in den *B*-Gruppen (*A*-Reihen) besser ausgeprägt ist als in den *A*-Gruppen (*B*-Reihen), dass in den *A*-Gruppen die schwersten Atome am elektronegativsten sind und in den *B*-Gruppen die Atome mit den niedersten Atomgewichten. Tantal ist also elektronegativer als Vanadin; dagegen ist in der Gruppe V *B* der Phosphor elektronegativer als das Wismut, wie auch die Chlorwasserstoffsäure bedeutend stärker ist als die Jodwasserstoffsäure. Während somit bei den basischen Elementen der *A*-Reihen des periodischen Systems mit steigender Anzahl Atomgruppen auch die Tendenz wächst, nur Gruppen zu besitzen und die „störenden" Valenzsysteme abzustossen, liegt der Fall bei den säurebildenden Elementen der *A*-Reihen so, dass das Atom, das die geringste Gruppenzahl besitzt, auch das stärkste Bestreben hat, durch Aufnahme einiger Valenzsysteme die vorhandene Gruppenzahl zu vergrössern, gewiss eine ebenso übereinstimmende als interessante Tatsache. Fassen wir nur die Elemente der *A*-Reihen ins Auge, so nimmt im elektropositiven Teil des Systems der basische Charakter in den Richtungen von links nach rechts und von unten nach oben ab, und im elektronegativen Teil tritt der elektronegative Charakter in den Richtungen von links nach rechts und von unten nach oben immer mehr hervor. Das Verhalten der Elemente der *B*-Reihen ist dem der Glieder der *A*-Reihen gerade entgegengesetzt. Für die Gruppe IV, die Übergangsgruppe, gilt, dass sowohl die Elemente der Untergruppe *A* als auch die der Untergruppe *B* mit steigendem Atomgewicht basischer werden.

Bekanntlich können verschiedene Elemente aber mit wechselndem elektrochemischen Verhalten auftreten, bald basisch, bald säurebildend. Es gibt nicht nur ein PH_3, sondern auch ein PCl_3, nicht nur ein SiH_4, sondern auch Siliziumtetrachlorid ($SiCl_4$) und ebenso stossen wir nicht selten auf Verbindungen wie SO_2, UO_3, $MnCl_2$ usf. Auch diese Verbindungen lassen sich mit unserem Atommodell zwanglos erklären.

Es wurde schon erwähnt, dass rein theoretisch ein Element mit bestimmter Wertigkeit entweder seine Valenzsysteme abgeben kann oder aber noch eine entsprechende Anzahl zu seinen Valenzsystemen aufzunehmen imstande ist. Wir haben ausserdem gesehen, dass die Elemente mit ein, zwei oder drei Valenzsystemen diese Systeme normalerweise abtrennen, während die Atome mit den Maxivalenzen V, VI und VII so viel Valenzsysteme als jeweils zur Ergänzung zu einer Gruppe (d. h. zu einer positiven und einer negativen Gruppe) nötig sind, aufnehmen. Dies ist das normale Verhalten der Elemente. Nun ist es aber nicht ausgeschlossen, dass unter den gerade vorhandenen Bedingungen auch einmal ein anderer „Weg" eingeschlagen wird, dass beispielsweise ein III-wertiges elektropositives Element fünf Valenzsysteme zu seinen drei aufnimmt, oder ein III-wertiges elektronegatives (Maxivalenz V) seine fünf Valenzsysteme abtritt. Rein theoretisch wären also folgende Fälle gegeben:

Elemente der Gruppe		I - wertig elektropositiv	oder	VII-wertig elektronegativ
„ „ „	II	II- „ „	„	VI- „ „
„ „ „	III	III- „ „	„	V- „ „
„ „ „	IV	IV- „ „	„	IV- „ „
„ „ „	V	V- „ „	„	III- „ „
„ „ „	VI	VI- „ „	„	II- „ „
„ „ „	VII	VII- „ „	„	I- „ „
„ „ „	VIII	VIII- „ „	„	VIII- „ „
„ „ „	0	0- „ .		

Es fragt sich nun, ob die angeführten Fälle auch praktisch vorkommen und in welcher Häufigkeit. Betrachten wir die Verhältnisse, die in den Atomen unter Annahme unseres Atommodells herrschen, so lässt sich sagen, dass, wenn die normalen Verbindungen nicht eingegangen werden können, ein elektronegatives Element leichter an Stelle eines elektropositiven Elementes treten kann als ein elektropositives an Stelle eines elektronegativen. Mit anderen Worten, für Atome, die fünf, sechs oder sieben Valenzsysteme besitzen, wird es verhältnismässig einfach sein, diese fünf, sechs oder sieben Valenzsysteme abzutreten; viel mehr Schwierigkeiten dürfte dagegen den Elementen mit den Maxivalenzen I, II und III die Aufnahme von sieben, sechs oder fünf Valenzsystemen zu den vorhandenen ein, zwei oder drei Systemen machen. Wir sehen also ein, dass die säurebildenden Elemente öfter elektropositive Funktionen übernehmen werden als umgekehrt. In der Tat stimmt dieser Sachverhalt mit unseren Erfahrungen äusserst gut überein. So gibt es wohl ein $MnCl_2$, ein SO_2, ein SCl_4 usf., aber kein CuK_2, $CaHg_2$ oder $AlNa_3$. Ausserdem gibt es auch keine Verbindungen, in denen

Natrium, Rubidium, Kupfer oder Gold siebenwertig oder Kalzium sechswertig auftreten würden. Dagegen ist im Chlorheptoxyd (Cl_2O_7) und in der Überchlorsäure ($HClO_4$) das Cl elektropositiv und siebenwertig, und bei den Elementen der Gruppe VI ist die Sechswertigkeit sehr häufig anzutreffen.

Es gilt also erstens, dass säurebildende Elemente ihren elektrochemischen Charakter leichter und öfter wechseln als basenbildende. Zweitens können wir auf Grund allgemeiner Überlegungen die ebenfalls durch die Erfahrung bewiesene Behauptung aufstellen, dass die Elemente mit den höchsten normalen Valenzen, also die III- und IV-wertigen elektropositiven und elektronegativen Elemente (die Glieder der Gruppen III, IV und V des periodischen Systems) ihren elektrochemischen Charakter ebenfalls leichter und häufiger wechseln als die I- und II-wertigen Elemente. Deshalb zeigen viele Elemente der erwähnten Gruppen III, IV und V amphoteren Charakter, während die Glieder der beiden ersten Gruppen ausschliesslich basisch sind (abgesehen vom Beryllium) und die Elemente der VI. und VII. Gruppe hauptsächlich (aber nicht ausschliesslich) säurebildend auftreten. Ausgesprochen amphoteres Verhalten zeigen z. B. Aluminium, Gallium, Indium und Tantal, Zirkon und Zinn, Vanadin und Antimon.

In Tabelle 6 sind einige Fälle zusammengestellt, in denen Elemente ihren elektrochemischen Charakter wechselten und eine Valenz gleich acht weniger ihrer Normalvalenz besitzen.

Es hängt nun natürlich lediglich von den Bedingungen, die gegeben sind, sowie von der Natur und der Konzentration der Atome, mit denen ein Element eine Verbindung eingeht, ab, ob dieses zweite Element (eventuell auch das erste) elektrochemischen Charakter und Valenz wechselt. Daher dürfte es auch möglich sein, unter besonderen äusseren Umständen Verbindungen vom Typus $M^I M^I_7$ oder $M^{II} M^I_6$ herzustellen.

Fassen wir das bisher Gefundene zusammen, so können wir sagen, jedes Element besitzt eine Normalvalenz und hat einen bestimmten elektrochemischen Charakter. Die Elemente der Gruppen I, II und III des periodischen Systems sind elektropositiv und I-, II-, bzw. III-wertig; die elektronegativen Glieder der Gruppen VII, VI und V sind normalerweise ebenfalls I-, II-, bzw. III-wertig, aber entgegengesetzt den elektropositiven Elementen. Zweitens können die meisten Elemente ihren elektrochemischen Charakter ändern, womit stets auch eine Änderung der Wertigkeit verknüpft ist, und zwar derart, dass sich die Normalvalenz und die Valenz bei dem geänderten elektrochemischen Charakter

Tabelle 6.

Moleküle	Atome	Valenz der Atome [Maxivalenz]	Elektrochemischer Charakter der Atome	Zahl der Bindungsgruppen (positiv u. negativ)
PCl_5	*P*	V [V]	el.-pos.	5
	Cl	I [VII]	el.-neg.	
CSi	*C*	IV [IV]	el.-pos.	1
	Si	IV [IV]	el.-neg.	
SiO_2	*Si*	IV [IV]	el.-neg.	2
	O	II [VI]	el.-pos.	
$SbCl_5$	*Sb*	V [V]	el.-pos.	5
	Cl	I [VII]	el.-neg.	
As_2O_5	*As*	V [V]	el.-pos.	5
	O	II [VI]	el.-neg.	
N_2S_5	*N*	V [V]	el.-pos.	5
	S	II [VI]	el.-neg.	
P_2S_5	*P*	V [V]	el.-pos.	5
	S	II [VI]	el.-neg.	
P_2O_5	*P*	V [V]	el.-pos.	5
	O	II [VI]	el.-neg.	
SF_6	*S*	VI [VI]	el.-pos.	6
	F	I [VII]	el.-neg.	
SO_3	*S*	VI [VI]	el.-pos.	3
	O	II [VI]	el.-neg.	
CrO_3	*Cr*	VI [VI]	el.-pos.	3
	O	II [VI]	el.-neg.	
MoS_3	*Mo*	VI [VI]	el.-pos.	3
	S	II [VI]	el.-neg.	
Cl_2O_7	*Cl*	VII [VII]	el.-pos.	7
	O	II [VI]	el.-neg.	

zu acht ergänzen, weshalb wir diese Valenz auch Kontrevalenz betiteln können. Die Kontrevalenz der Elemente der V. Gruppe ist V, die der VI. Gruppe VI, die der II. Gruppe VI usf. Bei den Elementen der Gruppen I, II und III deckt sich die Normalvalenz mit der Gruppenvalenz oder Maxivalenz; die Kontrevalenz ergänzt die Maxivalenz zu acht; bei den Elementen der Gruppen V, VI und VII ist die Kontrevalenz gleich der Maxivalenz, und die Normalvalenz ergänzt die Maxivalenz zu acht.

Für jedes Element gibt es sonach zwei Wertigkeiten, die Normalvalenz und die Kontrevalenz. In der Verbindung PH_3 besitzt der Phosphor seine normale Wertigkeit; er ist III-wertig und elektronegativ; in der Verbindung PCl_5 dagegen zeigt der Phosphor elektropositiven Charakter und Fünfwertigkeit: Phosphor tritt hier in seiner Kontrevalenz auf[1]).

Nun gibt es aber auch eine Verbindung PCl_3. In dieser ist *P*

---

[1]) Nachdem ich diese Abhandlung geschrieben hatte, stiess ich auf eine Abhandlung Herrn **Abeggs** (Zeitschr. f. anorg. Chemie **39**, 330 [1904]; vgl. auch „Die Valenzlehre" von Herrn H. **Kauffmann**, S. 218f.), in der der Zusammenhang des Wechsels der Valenz und des elektrochemischen Charakters der Elemente behandelt ist. Obwohl ich diese Abhandlung vor Abfassung meiner Arbeit nicht kannte, stimmen

offenbar III-wertig wie in PH_3; aber das elektrochemische Verhalten ist ein anderes; in dieser Verbindung ist der Phosphor elektronegativ, in jener elektropositiv. Die elektropositive Dreiwertigkeit des Phosphors kommt nun dadurch zustande, dass, wie schon erwähnt wurde, der Elektronenring des Atoms zwei Elektronen an das äussere Elektronensystem abgibt, so dass das Atom zwar noch fünf freie positive Elementarquanten besitzt, aber nur noch drei Valenzsysteme, so dass sich nun der Phosphor wie ein Element der Gruppe III verhält. Ebenso kann z. B. Jod elektropositiv V-wertig oder I-wertig auftreten. In der Verbindung HJ ist das Jod elektronegativ I-wertig (Normalvalenz), in HJO_4 ist es elektropositiv VII-wertig (Kontrevalenz), in HJO_3 und HJO ist es ebenfalls elektropositiv, aber bzw. V- und I-wertig. Chlor, das auch noch $HClO_2$ (chlorige Säure) bildet, ist in diesem Fall ausserdem noch elektropositiv III-wertig, während es im Chlordioxyd, ClO_2, als elektropositiv IV-wertig zu betrachten ist. Diese Valenzen können wir als Nebenvalenzen bezeichnen. Es hat den Anschein, als ob ein Element in seinen Nebenvalenzen nur elektropositiv auftritt, dass sich diese somit bei den normal-elektroposiven Elementen (Gruppe I, II und III) von der Normalvalenz und bei den normal-elektronegativen Elementen (Gruppe V, VI und VII) von der Kontrevalenz ableiten.

So ist z. B. keine Verbindung NH_5 bekannt, in der das Stickstoffatom, im Besitz von nur drei Valenzsystemen das Bestreben hätte, noch fünf weitere aufzunehmen, in der das Stickstoffatom somit als V-wertig elektronegativ zu betrachten wäre. Diese Tatsache können wir als kleine Stütze unserer Hypothese auffassen. Im Grunde genommen kommt es, wenn wir nur die Tendenz der Atome, vollständige Gruppen zu besitzen und nicht die Mannigfaltigkeit der Verbindungen ins Auge fassen, auf dasselbe hinaus, ob ein Element V-wertig elektropositiv oder III-wertig elektronegativ auftritt. Im ersten Fall tritt es an ein Element mit drei (bzw. mit 11, 19, 27 oder 35 ...) Valenzsystemen seine fünf Valenzsysteme ab (PCl_5); im zweiten Fall nimmt es zu seinen fünf Valenzsystemen die drei (bzw. 11, 19 ...) Valenzsysteme eines anderen Atoms auf (PH_3). Tritt aber ein Element in einer Nebenvalenz auf, so ist dies mit einer Änderung der Konstitution der Valenzzone seiner Atome verbunden, die darauf hinzielt, das Atom wenigerwertig zu machen. Wird

---

(abgesehen von der Erklärung dieser Tatsache durch das gegebene Atommodell) die hier gegebenen Ausführungen der hierher gehörigen Tatsachen mit den Ausführungen Herrn **Abeggs** sehr gut überein, welche Übereinstimmung sich sogar auf die Nomenklatur erstreckt (die „Kontravalenz" Herrn **Abeggs** ist identisch mit meiner „Kontrevalenz").

nun in diesem Zustand von dem Atom eine Verbindung eingegangen, so dürfen wir wohl annehmen, dass diese Verbindung derart eingegangen wird, dass der durch die Umwandlung der Valenzzone bereits eingeführten Valenzverminderung nicht entgegengearbeitet wird durch Aufnahme von Valenzsystemen, sondern dass die Valenzänderung des Atoms bei dem Verbindungsprozess in der gleichen Richtung weitergeht, in der sie bereits durch die Umformungen in der Valenzzone geleitet ist, d. h. dass das Atom Valenzsysteme abgibt und mithin als elektropositives Element fungiert. Es wäre direkt widersinnig, wenn sich in einem Atom zuerst die Wertigkeit verringern würde, durch Auflösung einiger Valenzsysteme, um sodann die Tendenz zu zeigen, zu der vorhandenen, eben verringerten Anzahl von Valenzsystemen nun weitere aufzunehmen. Allerdings entständen dadurch neue Moleküle.

Tabelle 7 zeigt verschiedene Verbindungen, in denen das gleiche Element in wechselnden Valenzen auftritt. No. V. bedeutet Normalvalenz, C. V. Kontrevalenz und Ne. V. Nebenvalenz.

Tabelle 7.

Atome	Valenz	Elektrochemischer Charakter	Moleküle
As	III	el.-neg. (No. V.)	AsH_3
As	III	el.-pos. (Ne. V.)	$AsCl_3$
As	V	el.-pos. (C. N.)	As_2O_5
As	IV	el.-pos. (Ne. V.)	As_2O_4
As	III	el.-neg. (No. V.)	As_2Cu_3
As	II	el.-pos. (Ne. V.)	AsS
As	II	el.-pos (Ne. V.)	As_2J_4
V	I	el.-pos. (Ne. V.)	V_2O
V	II	el.-pos. (Ne. V.)	V_2O_2
V	III	el.-pos. (Ne. V.)	V_2O_3
V	IV	el.-pos. (Ne. V.)	V_2O_4
V	V	el.-pos. (C. V.)	V_2O_5
V	III	el.-neg. (No. V.)	VN
N	III	el.-pos. (Ne. V.)	VN
N	III	el.-neg. (No. V.)	NH_3
N	V	el.-pos. (C. V.)	N_2S_5
N	III	el.-pos. (Ne. V.)	NCl_3
N	II	el.-pos. (Ne. V.)	N_2H_4
N	I	el.-pos. (Ne. V.)	N_2O
N	IV	el.-pos. (Ne. V.)	NO_2
S	II	el.-neg. (No. V.)	H_2S
S	II	el.-pos. (Ne. V.)	SCl_2
S	I	el.-pos. (Ne. V.)	S_2Cl_2
S	IV	el.-pos. (Ne. V.)	SCl_4
S	VI	el.-pos. (C. V.)	SJ_6
S	III	el.-pos. (Ne. V.)	S_2O_3
Te	II	el.-pos. (Ne. V.)	$TeCl_2$
Te	IV	el.-pos. (Ne. V.)	$TeCl_4$
Te	VI	el.-pos. (C. V.)	TeO_3
Te	II	el.-neg. (No. V.)	TeH_2

VI. Häufigkeit des Valenzwechsels und bevorzugter Valenzsprung.

Je grösser die Maxivalenz eines Atoms ist, um so grösser ist nach der angeführten Valenzhypothese die Zahl seiner Valenzsysteme. Wenn dies nun wirklich der Fall ist, so können wir auf Grund unserer Annahme über den Valenzwechsel sofort behaupten, dass die Elemente mit den grössten Maxivalenzen auch die grösste Häufigkeit des Valenzwechsels zeigen müssen; die Elemente mit den höchsten Maxivalenzen müssen die meisten Nebenvalenzen besitzen. Stimmt diese Folgerung, die sich aus unserer Hypothese ohne weiteres ergibt, mit der Erfahrung und mit dem tatsächlichen Verhalten der Elemente überein, so können wir dies ebenfalls als Stütze unserer Annahmen anführen. Folgende Zusammenstellung zeigt nun deutlich, dass mit steigenden Maxivalenzen auch die Zahl der bei den Elementen der betreffenden Gruppe vorkommenden Valenzen zunimmt.

Die Elemente der Gruppe I des periodischen Systems sind weitaus zum grössten Teil einwertig. Daneben zeigt sich auch eine Zweiwertigkeit, die in den Kupriverbindungen zur vorwiegenden des Kupferatoms wird, während beim Gold die Dreiwertigkeit dominiert. In Gruppe II brauchen wir nur das Quecksilber zu berücksichtigen, das neben der Gruppenwertigkeit II in den Merkuroverbindungen die Valenz I aufweist.

Die III. Gruppe des Systems besitzt in der Untergruppe *A*, der Aluminiumgruppe, ausschliesslich dreiwertige Elemente, wenn wir die eventuelle Kontrevalenz V der amphoteren Glieder unberücksichtigt lassen. Durch die Glieder der Thalliumgruppe (Untergruppe III *B*) ist dagegen neben der Drei- auch die Zwei- und Einwertigkeit vertreten, welch letztere beim Thallium zur vorherrschenden Valenz wird. Indium ist (I-, II- und) III-wertig, Gallium (II- und) III-wertig und Thallium I- (und III-)wertig.

Es haben hiernach unter den elektropositiven Elementen, vor allem die Glieder der *B*-Gruppen des periodischen Systems, also die weniger basischen Elemente, eine grössere Mannigfaltigkeit der Wertigkeiten aufzuweisen. Dies stimmt sehr gut mit dem Gang des elektrochemischen Charakters überein. Wir haben gesagt, dass mit zunehmenden Maxivalenzen der Valenzenwechsel sich häufe; dies lässt sich nun auch so ausdrücken: je weniger basisch die Elemente werden, um so häufiger kann ihre Valenz sich ändern. Die *B*-Glieder der Gruppen I, II und III sind nun weniger basisch als ihre *A*-Gruppen, und sie zeigen auch bedeutend mehr Abweichungen von ihren Normalvalenzen. Gehen wir nun in unserer Betrachtung der Valenzen der verschiedenen Gruppen weiter.

Die Siliziumgruppe der IV. Gruppe zeigt neben der Gruppenvalenz IV auch eine deutliche Zweiwertigkeit (Kohlenstoff, Titan). Dazu tritt bei Titan [das somit die drei Valenzen (II-, III- und) IV besitzt] und besonders bei Cer noch eine Dreiwertigkeit auf. Letztere zeigt beispielsweise auch der Kohlenstoff im Äthan, C_2H_6; während dasselbe Element im Acetylen, C_2H_2, einwertig erscheint. Die Gruppe IV *B* ist von einer Vier- und Zweiwertigkeit beherrscht, wobei bei dem Glied mit der kleinsten Atommasse (den wenigsten positiven Atomgruppen), Germanium, die Valenz IV und bei dem schwersten Element, dem Blei, die Valenz II bevorzugt ist. Sehr gut stimmt mit dieser Verschiebung der Valenz bei den drei Gliedern der Gruppe IV *B* die Tatsache überein, dass das Blei vorwiegend basisch, das Germanium besonders säurebildend und das Zinn sowohl säurebildend als auch basisch auftritt. In den Verbindungen Pb_2O und Pb_2O_3 kann das Bleiatom als ein-, bzw. dreiwertig betrachtet werden.

Die Hauptwertigkeiten der Gruppe V sind III und V. Ausserdem sind aber sämtliche anderen noch möglichen Valenzen (I, II und IV) bei zahlreichen Elementen vertreten. So tritt der Stickstoff ausser in seiner Normal- und Kontrevalenz auch elekropositiv I-, II-, III- und IV-wertig auf. In den Molekülen P_2O_4 und PJ_2 (P_2J_4) kann das Phosphoratom bzw. IV- und II-wertig aufgefasst werden. [Bei P_4O ist der Sauerstoff IV-wertig (elektropositiv), der Phosphor III-wertig elektronegativ; Valenzsysteme: $4 . 5 + 4 = 24$ = drei Gruppen]. Ebenso können sämtliche übrigen Elemente dieser Gruppe und insbesondere die ihren Gruppencharakter weniger ausgeprägt zeigenden der *A*-Gruppe (Vanadin, Niobium, Tantal) in zahlreichen Nebenvalenzen auftreten.

In Gruppe VI haben wir schon drei bevorzugte oder Hauptvalenzen gegen zwei in Gruppe V. Es sind dies die II-, IV- und VI-Wertigkeit, welche drei Valenzen vor allem bei Schwefel, Selen und Tellur anzutreffen sind. In den Molekülen S_2Cl_2 und S_2O_3 finden wir I- und III-wertigen Schwefel. Beim Chrom wird in seinen Chromiverbindungen sogar die Valenz III zu einer Hauptvalenz. Molybdän zeigt sich II-, III-, IV-, V- und VI-wertig ($MoCl_2$, $MoCl_3$, $MoCl_4$, $MoCl_5$, MoO_3). Auch Wolfram und Uran treten in zahlreichen Valenzstufen auf.

Nun kommt die Gruppe VII, in der wir sogar vier bevorzugte Wertigkeiten, die Valenzen I, III, V und VII haben. In ClO_2 findet sich überdies ein vierwertiges Chloratom. Von der Untergruppe *B* ist nur ein Glied bis jetzt bekannt, das Mangan mit den Hauptvalenzen II, III, IV, VI und VII (MnO, Mn_2O_3, MnO_2, MnO_3, Mn_2O_7).

Endlich ist noch die Gruppe VIII zu erwähnen, die wir aber eigent-

lich ihres abnormen Baues wegen in diesem Zusammenhang unberücksichtigt lassen könnten. Es finden sich hier die Wertigkeiten I, II, III, IV, VI, VII und VIII (Pd_2O, $FeCl_2$, $FeCl_3$, OsO_2, K_2RuO_4, $KRuO_4$, RuO_4).

Dieser kurze Überblick dürfte zur Genüge zeigen, dass mit wachsender Maxivalenz der Valenzenwechsel an Häufigkeit zunimmt, wie es das unter Diskussion stehende Atommodell fordert.

Wenn wir bei mehreren Elementen die Grösse, um die sich die Valenz ihres Atoms ändert, feststellen, so kommen wir zu dem Ergebnis, dass sich die Valenzstufen vorzugsweise um zwei Einheiten ändern. Schwefel ist II-, IV- und VI-wertig; Chlor I-, III-, V- und VII-wertig. Gold, Thallium und Indium zeigen die Valenzen I und III und die Elemente der Gruppe IV sind II- und IV-wertig. Obwohl auch zahlreiche Ausnahmen bekannt sind, bei denen sich die Wertigkeiten um ungerade Werte ändern (Kupfer ist I- und II-wertig, ebenso Quecksilber, Chlor ist III- und IV-wertig, Chrom und Eisen sind II- und III-wertig und Stickstoff zeigt sämtliche Valenzen von I—V), so ist doch der Valenzensprung um zwei Einheiten sichtlich bevorzugt, so dass bestimmte Anzeichen hierfür im Atombau zu finden sein müssen.

Es dürften sich nun die Partikelchen der Mittelzone eines Atoms, die aus zwei Masseneinheiten und einer positiven Elementarladung aufgebaut sind, soweit dies möglich ist, entweder wie in den positiven Gruppen paarweise anordnen, Komplexe mit der Masse 4 bildend, oder aber dürften zum mindesten je zwei Partikelchen der Masse 2 das Bestreben haben, sich miteinander zu vereinigen. Dass im Atomkern, in den positiven Gruppen, immer zwei Partikelchen je mit der Masse 2 und der positiven Einheitsladung vereinigt sind, können wir daraus, dass beim Atomzerfall Komplexe mit der Masse 4 emittiert werden, mit einiger Sicherheit schliessen. Wenn aber im Atomkern sich je zwei Partikelchen der Masse 2 vereinigt zeigen, so dürften die gleichen Teilchen der Mittelzone zum wenigsten das Bestreben haben, denselben Zustand wie im Kern herzustellen.

Die Maxivalenz eines Atoms ist nun dadurch gegeben, dass allen freien positiven Ladungen der Mittelzone je ein Elektron im Elektronenring gegenüber steht (bzw. schwingt), und die Änderung der Valenz kommt so zustande, dass von den korrespondierenden Elektronen eine oder etliche aus der Valenzzone in die äusserste Zone des Atoms übertreten. Bestehen nun zwischen je zwei positiven Partikelchen innigere Beziehungen, so werden diese auch dahin wirken, dass von je zweien solcher Partikelchen im allgemeinen nicht nur eines, sondern beide die

Kompensationselektronen verlieren, was zur Folge hat, dass sich die Valenz um zwei Einheiten ändert. So verlieren von den sieben freien positiven Ladungen des Chlors zunächst zwei ihre korrespondierenden Elektronen: Fünfwertigkeit, dann weitere zwei: Dreiwertigkeit und endlich die letzten zwei: Einwertigkeit. Ebenso erklärt sich die Ein- und Dreiwertigkeit des Indiums und die Ein-, Drei- und Fünfwertigkeit des Stickstoffs. Nun besitzen aber das Indium und der Stickstoff in ihren Atomen ungerade Anzahlen von freien positiven Ladungen, so dass ein positives Partikelchen allein bleiben muss. Daher kann zunächst auch dieses eine nur sein korrespondierendes Elektron verlieren: Indium wird II-wertig und Stickstoff IV-wertig. Jetzt können im Stickstoffatom wieder zwei zusammengehörige positive Partikelchen ihre Elektronen an das äussere Elektronensystem abgeben, wodurch das II-wertige Stickstoffatom entsteht. Es lassen sich mithin sowohl die I-, III- und V-Wertigkeit, als auch die II- und IV-Wertigkeit des Stickstoffatoms sehr gut mit unserem Atommodell erklären, wie überhaupt der Valenzunterschied 2 aus der Anordnung der freien positiven Ladungen der Mittelzone ohne weiteres hervorgeht. Die Tatsachen, dass bei diesem und jenem Atom die eine oder andere Valenz bevorzugt ist, sowie, dass auch bei Elementen mit gerader Maxivalenz ungerade Nebenvalenzen auftreten (Hg^{I}, Cr^{II}, Fe^{III} ...), haben ihre Ursachen in Stabilitätsverhältnissen. Denn beim Wechsel der Valenz kommen ja weitere Elektronen in das Aussensystem des Atoms, so dass sowohl die Zahl als auch die Anordnung der Elektronen im Elektronensystem eine andere wird, wodurch natürlich auch die Stabilität eine Änderung erfahren dürfte.

Der Mechanismus der sog. molekularen Bindung wird nebst weiteren Einzelheiten über das Wesen der Dissoziation Gegenstand einer besonderen Arbeit werden, die auch die Gasmoleküle, Fälle von Polymerie und Isomerie und unter Aufstellung einer Theorie der Explosivstoffe die verschiedene Festigkeit der chemischen Bindung im Rahmen der aufgestellten Valenzsystemtheorie behandeln wird.

Hervorgehoben soll noch werden, dass in der vorliegenden Arbeit diskutierte Molekülverbindungen niederer Ordnung (wie $H_2SO_3 = H_2O.SO_2$) der Einfachheit halber wie reine Atomverbindungen behandelt wurden. Ein prinzipieller Unterschied mit der Theorie der Molekülverbindungen, die meine nächste Arbeit behandeln wird, ergibt sich hieraus nicht, zumal sich wahrscheinlich Molekülverbindungen wenigstens meistenteils nachträglich in reine Atomverbindungen umwandeln dürften.

Die experimentelle Bestimmung fiktiver Lösungswärmen.

Von

Ernst Cohen und H. R. Bruins.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 4. 17.)

Einleitung.

1. Bekanntlich lässt sich die fiktive Lösungswärme eines Stoffes in einem gegebenen Lösungsmittel bei bestimmter Temperatur (und bestimmtem Druck) definieren als die Wärmetönung, welche auftritt, falls man bei jener Temperatur (und jenem Druck) ein Mol der betreffenden Substanz in einer unbegrenzt grossen Menge der bei dieser Temperatur (und diesem Druck) gesättigten Lösung auflöst. Auch die Namen theoretische oder letzte Lösungswärme sind für diese Wärmemenge im Gebrauch [van Deventer und van de Stadt[1])]. Es ist dies die Wärmetönung, die in der Thermodynamik der Lösungen eine so wichtige Rolle spielt. Bisher war es nicht möglich, dieselbe exakt zu bestimmen, so dass man sie nur in einigen wenigen Fällen angenähert kennt[2]).

Es sollen nun nachstehend einige Methoden entwickelt und experimentell ausgearbeitet werden, die uns in Stand setzen, diese Lücke auszufüllen.

Erstes Verfahren.

2. Soll die fiktive Lösungswärme eines Salzes KA (Kation-Anion) bei T^0 und Atmosphärendruck bestimmt werden, so schaltet man zwei

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 43 (1892).

[2]) van der Waals Sr., Zittingsverslag der Kon. Akad. v. Wetenschappen te Amsterdam, 28. Febr. 1885. van 't Hoff, Lois de l'Equilibre chimique dans l'Etat dilué etc. Kongl. Svenska Vetenskaps Akad. Handl. **21**, 17 (1886). Chancel und Parmentier, Compt. rend. **104**, 474 u. 881 (1887); Le Chatelier, Compt. rend. **104**, 679 (1887); Le Chatelier, Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques. Extrait des Ann. des Mines, Mars-Avril 1888, pag. 13 (Paris, Dunod). Bakhuis Roozeboom, Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas **8**, 123 (1889). E. von Stackelberg, Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 159 (1896); **26**, 533 (1898); **41**, 16 (1902).

umkehrbare galvanische Ketten gegeneinander, die nach folgendem Schema zusammengesetzt sind:

Elektrode, umkehrbar in bezug auf das Kation	Lösung des Salzes KA, gesättigt bei T^0 ohne Bodenkörper	Elektrode, umkehrbar in bezug auf das Anion	(Kette A)

und:

Elektrode, umkehrbar in bezug auf das Kation	Sehr verdünnte Lösung des Salzes KA	Elektrode, umkehrbar in bezug auf das Anion	(Kette B)

3. Wenden wir auf diese Doppelkette die Gibbs-v. Helmholtzsche Gleichung an, so ergibt sich:

$$E_e = \frac{E_c}{n\varepsilon} + T\frac{dE}{dT}, \tag{1}$$

$$E_c = n\varepsilon\left(E_e - T\frac{dE}{dT}\right) 0{\cdot}2389 \text{ Grammkalorien.} \tag{2}$$

Hierin ist E_c die chemische Energie der Doppelkette, E_e deren E. K. bei T^0, $\frac{dE}{dT}$ der Temperaturkoeffizient der E. K. bei dieser Temperatur; n die Valenz des Kations, $\varepsilon = 96494$ Coulombs.

Um die Bedeutung von E_c festzustellen, betrachten wir den Mechanismus der Doppelkette. Wird dieselbe von $n \times 96494$ Coulombs durchflossen, so wird ein Mol des Salzes KA aus der gesättigten Lösung der Kette A in die verdünnte Lösung in B transportiert. Ist $(F)_{T^0}$ die zu ermittelnde fiktive Lösungswärme des Salzes KA bei T^0, W die Lösungswärme dieses Salzes in der sich in Kette B befindlichen Lösung, so ist:

$$E_c = -(F)_{T_0} + W,$$

somit nach Gleichung (2):

$$(F)_{T^0} = W - n\varepsilon\left(E_e - T\frac{dE}{dT}\right) 0{\cdot}2389 \text{ Grammkalorien.}$$

Der Wert W lässt sich durch eine einfache kalorimetrische Bestimmung ermitteln. Wählt man die Lösung in Kette B sehr verdünnt, so ist W der Lösungswärme des Salzes in viel Wasser gleichzusetzen.

Hierbei ist indes zu bemerken, dass man die Verdünnung der Lösung in B innerhalb gewisser Grenzen zu halten hat, da sonst die Bestimmung von E_e $\left(\text{bzw. von } \frac{dE}{dT}\right)$ nach der Kompensationsmethode von Poggendorff ungenau ausfallen würde.

Über die betreffenden Bestimmungen nach diesem Verfahren hoffen wir später zu berichten.

Zweites Verfahren.

4. Dieses Verfahren soll hier nur der Vollständigkeit wegen erwähnt werden. Es steht sowohl dem bereits beschriebenen wie den sogleich zu erörternden sowohl an Genauigkeit wie an Einfachheit der Ausführung weit nach.

Es handelt sich um die Verwendung folgender Kette:

Elektrode, umkehrbar in bezug auf das Kation	Lösung des Salzes KA gesättigt bei T^0, ohne Bodenkörper	Verdünnte Lösung des Salzes KA	Elektrode, umkehrbar in bezug auf das Kation

Als Beispiel denken wir uns die Kette:

Ag	Bei T^0 gesättigte Lösung von $AgNO_3$ ohne Bodenkörper	Verdünnte Lösung von $AgNO_3$	Ag

Fliessen 96494 Coulombs durch diese Kette, so werden n_1 Grammionen Silber und n_1 Grammionen NO_3 aus der gesättigten Lösung in die verdünnte transportiert, falls $(1 - n_1)$ die Überführungszahl des Silbers ist.

In der Gleichung:

$$E_c = n\,\varepsilon\left(E_e - T\frac{dE}{dT}\right) 0{\cdot}2389 \text{ Grammkalorien}$$

ist E_c somit die Wärmetönung, welche folgende Vorgänge begleitet:

a) Entziehung von n_1 Grammäquivalente $AgNO_3$ aus der bei T^0 gesättigten Lösung. Wärmetönung $-n_1(F)_{T^0}$, wenn $(F)_{T^0}$ die fiktive Lösungswärme des $AgNO_3$ in der bei T^0 gesättigten Lösung ist.

b) Auflösung von n_1 Grammäquivalenten $AgNO_3$ in der verdünnten Lösung. Ist dieselbe äusserst verdünnt, so ist die betreffende Wärmetönung $n_1 W$ falls W die Lösungswärme in viel Wasser ist. Wir finden somit:

$$-n_1(F)_{T^0} + n_1 W = n\,\varepsilon\left(E_e - T\frac{dE}{dT}\right) 0{\cdot}2389 \text{ Grammkalorien,}$$

oder:

$$(F)_{T^0} = W - \frac{n}{n_1}\varepsilon\left(E_e - T\frac{dE}{dT}\right) 0{\cdot}2389 \text{ Grammkalorien.}$$

Bestimmt man also die Lösungswärme des $AgNO_3$ in viel Wasser, sowie die E. K. und den Temperaturkoeffizienten unserer Kette bei T^0, so ist $(F)_{T^0}$ bekannt.

5. Diese Methode hat indessen grosse Nachteile. Das Diffusionspotential zwischen den beiden Lösungen ist in Rechnung zu ziehen, und es ist fraglich, ob das von Ernst Cohen und W. Tombrock[1]) beschriebene Verfahren zur Ermittlung dieser Potentiale sich hier ohne weiteres anwenden lässt. Zweitens aber ist n_1 in den Lösungen, die hier in Betracht kommen, nicht bekannt und müsste speziell ermittelt werden.

Drittes Verfahren.

6. Dieses sowohl, wie das sogleich noch zu beschreibende, ist bequem in der Ausführung und dürfte wohl am meisten Anwendung finden, wo es sich um die Festlegung fiktiver Lösungswärmen handelt.

Wir betrachten folgende Doppelketten:

Elektrode, umkehrbar in bezug auf das Kation	Bei T^0 gesättigte Lösung des Salzes KA mit Bodenkörper	Elektrode, umkehrbar in bezug auf das Anion	(Kette A)

und:

Elektrode, umkehrbar in bezug auf das Kation	Bei T^0 gesättigte Lösung des Salzes KA ohne Bodenkörper	Elektrode, umkehrbar in bezug auf das Anion	(Kette B)

Da beide Ketten, falls ihre E. K. ohne Stromlieferung (durch Kompensieren) gemessen wird, umkehrbar sind, gilt:

für Kette A: $$(E_e)_A = \left(\frac{E_c}{n\,\varepsilon}\right)_A + T\left(\frac{dE}{dT}\right)_A, \tag{1}$$

für Kette B: $$(E_e)_B = \left(\frac{E_c}{n\,\varepsilon}\right)_B + T\left(\frac{dE}{dT}\right)_B. \tag{2}$$

Bei der Temperatur T_0, bei welcher die Lösung in A gerade gesättigt ist, somit mit der in B identisch wird, gilt:

$$(E_e)_A = (E_e)_B,$$

also bei T_0:

$$\left(\frac{E_c}{n\,\varepsilon}\right)_A + T_0\left(\frac{dE}{dT}\right)_A = \left(\frac{E_c}{n\,\varepsilon}\right)_B + T_0\left(\frac{dE}{dT}\right)_B,$$

oder: $$\left(\frac{E_c}{n\,\varepsilon}\right)_B - \left(\frac{E_c}{n\,\varepsilon}\right)_A = T_0\left[\left(\frac{dE}{dT}\right)_A - \left(\frac{dE}{dT}\right)_B\right]. \tag{3}$$

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 612 (1907); Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 706 (1907).

7. Um nun die Bedeutung des ersten Gliedes dieser Gleichung festlegen zu können, ist es notwendig, den Reaktionsmechanismus der untersuchten Ketten festzustellen. Wir wollen dieses tun für den von uns experimentell untersuchten Fall, wo es sich um die Bestimmung der fiktiven Lösungswärme des Kadmiumjodids bei 18·0° handelte.

Die zu untersuchenden Ketten nehmen in diesem Falle folgende Form an:

Kadmium-amalgam 10 Gew.-%	Bei 18·0° gesättigte Lösung von CdJ_2 mit Bodenkörper	$HgJ—Hg$	(Kette A)

und:

Kadmium-amalgam 10 Gew.-%	Bei 18·0° gesättigte Lösung von CdJ_2 ohne Bodenkörper	$HgJ—Hg$	(Kette B)

Schaltet man die beiden Ketten gegeneinander und lässt bei T_0 ($= 273 + 18$) 2×96494 Coulombs durchgehen, so finden folgende Vorgänge statt:

In der Kette B:

1. Dem Amalgam wird 1 Grammatom Cd entzogen. Wärmetönung W_1.
2. Es bildet sich ein Mol CdJ_2. Wärmetönung W_2.
3. Ein Mol HgJ wird zersetzt. Wärmetönung W_3.
4. Ein Mol CdJ_2 löst sich in der bei T_0 gesättigten Lösung. Wärmetönung $(F)_{T_0}$, falls wir die fiktive Lösungswärme des CdJ_2 bei T_0 mit $(F)_{T_0}$ andeuten.

In der Kette A spielen sich die folgenden Vorgänge ab:

1a. Dem Amalgam wird 1 Grammatom Cd zugeführt. Wärmetönung $-W_1$.

2a. 1 Mol CdJ_2 zersetzt sich. Wärmetönung $-W_2$.

3a. Es bildet sich 1 Mol HgJ. Wärmetönung $-W_3$.

4a. 1 Mol CdJ_2 wird der bei T_0 gesättigten Lösung entzogen. Wärmetönung $-(F)_{T_0}$.

5a. 1 Mol CdJ_2 löst sich in der bei T_0 gesättigten Lösung. Wärmetönung $+(F)_{T_0}$.

Die chemische Energie des Systems $(E_c)_B - (E_c)_A$ ist also $+(F)_{T_0}$. Somit ist nach Gleichung (3) auf S. 46:

$$+(F)_{T_0} = T_0 \left[\left(\frac{dE}{dT}\right)_A - \left(\frac{dE}{dT}\right)_B\right] 46105 \text{ Grammkalorien.} \quad (4)$$

Um $(F)_{T_0}$ zu bestimmen, ist es also nur nötig, die Temperaturkoeffi-

zienten der Ketten A und B bei T_0 zu ermitteln und den dafür gefundenen Wert in unsere Gleichung (4) einzuführen.

8. Auch der Temperaturkoeffizient der fiktiven Lösungswärme liesse sich nach dieser Methode ermitteln. Differenziert man (4) nach T, so ergibt sich:

$$\left(\frac{dF}{dT}\right)_{T_0} = T_0\left(\frac{d^2E}{dT^2}\right)_A + \left(\frac{dE}{dT}\right)_A - T_0\left(\frac{d^2E}{dT^2}\right)_B - \left(\frac{dE}{dT}\right)_B,$$

somit:

$$\left(\frac{dF}{dT}\right)_{T_0} = \left[T_0\left\{\left(\frac{d^2E}{dT^2}\right)_A - \left(\frac{d^2E}{dT^2}\right)_B\right\} + \left(\frac{dE}{dT}\right)_A - \left(\frac{dE}{dT}\right)_B\right] 46105$$

Grammkalorien.

Grosse Genauigkeit ist hier indes nicht zu erwarten, da es sich um den zweiten Differentialquotienten von E nach T handelt.

Experimentelles.

9. Die benutzten Ketten hatten die in Fig. 1 gezeichnete Form. Die Platindrähte S_1 und S_2, die in den beiden Abteilungen des Elementes spiralförmig aufgerollt waren, sind mittels Emailglas derartig eingeschmolzen, dass eine Verbindung zwischen dem Quecksilber K in den Röhrchen und dem Raume, in dem S_1 und S_2 sich befinden, nicht existiert. D sind Kupferdrähte, mittels deren die Kette sich in die Kompensationsschaltung nach Poggendorff bringen lässt.

Über die benutzten Materialien werden wir sogleich Näheres mitteilen. Hier sei bemerkt, dass auf sehr sorgfältigen Verschluss der Elemente, die in einem Thermostaten unter Wasser aufgehängt wurden, zu achten ist. Speziell bei den Ketten, die Lösungen ohne Bodenkörper enthalten, kann das Eindringen, bzw. das Verdampfen von Wasser zu groben Fehlern Anlass geben, da die E. K. dieser Elemente eine Funktion der Konzentration der Lösung ist.

Man schmilzt die Ketten von der Lampe zu oder verschliesst sie in der aus der Figur ersichtlichen Art und Weise. Korkscheiben c, die genau in die Glasrohre passen, werden mit flüssigem Paraffin bedeckt. Ist dieses erstarrt, so bedeckt man es mit einer Schicht Quecksilber (a), die einen vollkommenen Verschluss garantiert. Die Zahlenwerte der Tabelle 1 beweisen, dass Konzentrationsänderungen der Lösungen während der Versuche nicht eingetreten sind.

10. Über die benutzten Materialien ist folgendes zu bemerken:

a) Das Wasser war sorgfältig aus einem verzinnten Kupferkessel destilliert.

b) Das **Kadmiumjodid** stellten wir her durch Schütteln von „Kadmium **Kahlbaum**" (Verunreinigung 0·005 %, Blei, Eisen und Zink in Spuren[1])) in der Form von Drehspänen mit Wasser und reinem doppeltsublimiertem Jod auf der Schüttelmaschine. Es wurde bei Zimmertemperatur gearbeitet; sobald die Flüssigkeit sich entfärbt hatte, wurde eine neue Menge Jod zugesetzt. Man erhält, in dieser Art und Weise vorgehend, etwa 500 g Jodkadmium in 3 × 24 Stunden. Das Produkt wurde zweimal aus Wasser umkristallisiert.

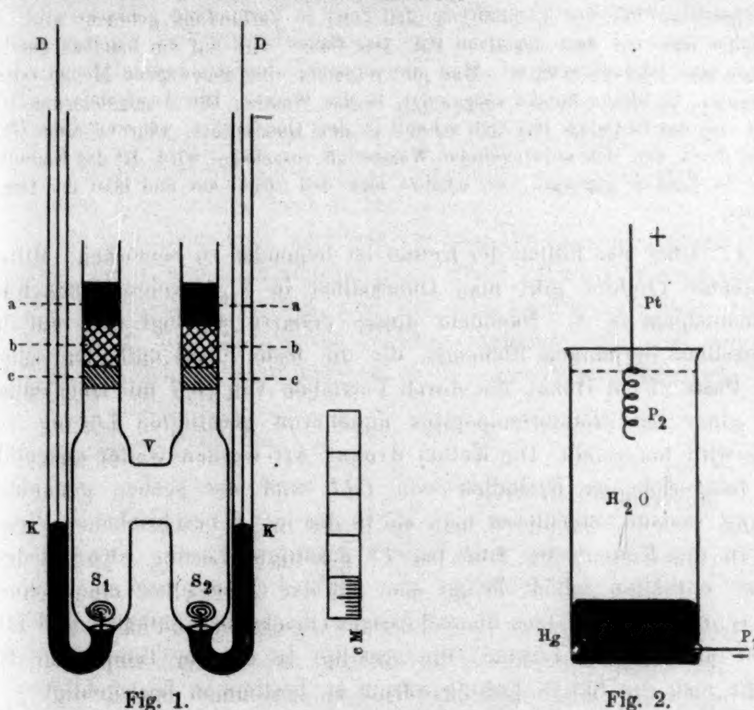


Fig. 1. Fig. 2.

c) Das benutzte **Quecksilber** wurde nach vorangegangener Behandlung mit Salpetersäure zweimal unter vermindertem Druck nach dem von **Hulett** und **Minchin**[2]) beschriebenen Verfahren destilliert.

d) **Merkurojodid** stellten wir her durch Zusammenreiben des reinen Quecksilbers (im Überschuss) mit sublimiertem Jod unter reinem Alkohol. Das so erhaltene Präparat wurde nach Abdampfen des Alkohols im Dunkeln aufbewahrt.

e) **Kadmiumamalgam.** Wir benutzten ein 10 Gew.-%iges Amal-

[1]) Vgl. **Mylius**, Zeitschr. f. anorg. Chemie **74**, 407 (1912).

[2]) Phys. Rev. **21**, 388 (1905).

gam (9 Gew.-Teile Hg, 1 Gew.-Teil Cd). Es wurde nach dem von Hulett und de Lury[1]) beschriebenen Verfahren hergestellt. Zur Darstellung grösserer Mengen empfiehlt sich die Verwendung des in Fig. 2 abgebildeten Apparates.

Durch die Seitenwand eines Becherglases aus Jenaglas (Inhalt etwa 100 ccm) wird ein Platindraht P_1 geschmolzen. Man gibt eine abgewogene Menge reinen Quecksilbers in das Glas und überschichtet das Metall mit destilliertem Wasser. In das Wasser steckt man den spiralförmig aufgerollten Platindraht P_2, der mit dem positiven Pol der Lichtleitung (220 Volt) in Verbindung gebracht wird. P_1 verbindet man mit dem negativen Pol. Das Ganze wird auf ein Sandbad gesetzt, welches man schwach erwärmt. Man gibt nunmehr eine abgewogene Menge reinen Kadmiums, in kleine Stücke ausgewalzt, in das Wasser. Die Amalgamierung tritt sofort ein, das Kadmium löst sich schnell in dem Quecksilber, während einer Oxydation durch den sich entwickelnden Wasserstoff vorgebeugt wird. Ist das Kadmium völlig in Lösung gegangen, so schaltet man den Strom aus und lässt das Ganze erkalten.

11. Über das Füllen der Ketten ist folgendes zu bemerken: Mittels geeigneter Trichter gibt man Quecksilber in S_1, geschmolzenes Kadmiumamalgam in S_2. Nachdem dieses erstarrt ist, legt man auf das Quecksilber derjenigen Elemente, die die feste Phase enthalten sollen, eine Paste (1 cm Höhe), die durch Verreiben von HgJ mit Quecksilber und einer bei Zimmertemperatur annähernd gesättigten Lösung von CdJ_2 wird hergestellt. Die Ketten dieser Art werden weiter ausgefüllt mit feingeriebenen Kristallen von CdJ_2 und der soeben genannten Lösung. Sodann verschliesst man sie in der in § 9 beschriebenen Weise.

In die Ketten, die eine bei T^0 gesättigte Lösung ohne Bodenkörper enthalten sollen, bringt man auf das Quecksilber eine Schicht von trocknem HgJ (das überschüssiges Quecksilber enthält!) und füllt weiter an mit der Lösung, die gesättigt ist bei der Temperatur, für welche man die fiktive Lösungswärme zu bestimmen beabsichtigt.

Es ist streng darauf zu achten, dass beim Füllen Spuren HgJ nicht nach S_2 gelangen. Deshalb giesst man die Lösung bei S_2 ein und bringt vorher einen Baumwollpfropfen in das Verbindungsrohr V. Nachdem die Ketten verschlossen sind, hängt man sie in Kupferdrahtmonturen in den Thermostaten. Wir benutzten den von Ernst Cohen und Sinnige[2]) beschriebenen Apparat, der uns in Stand setzt, eine grössere Anzahl Ketten der Reihe nach in die Poggendorffsche Kompensationsschaltung zu bringen.

12. Da die zu untersuchenden Elemente einen nicht sehr geringen

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1805 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 1 (1901), Fig. 4.

Temperaturkoeffizienten aufweisen, wurde die Temperatur bis auf einige Tausendstel Grad konstant gehalten. Wir benutzten zu diesem Zwecke einen Toluolregulator mit grossem Reservoir (etwa 400 ccm Inhalt). Das verwendete Beckmannsche Thermometer war von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg-Berlin geeicht worden. Kaliberfehler sowie Gradwert wurden bei jeder Temperatur in Rechnung gezogen. Die ganze Skala umfasste 6 Grad, die Teilung war in $^1/_{100}$ Grad. Das Ablesen wurde mittels einer Lupe ausgeführt, so dass Schätzen der Tausendstel möglich war.

13. Die benutzten Widerstände waren von der Reichsanstalt geeicht worden. Die Ablesung des nach Julius erschütterungsfrei aufgehängten Spiegelgalvanometers (Deprez-d'Arsonval) wurde mittels eines Fernrohres und einer Skala ausgeführt; ein Hundertstel Millivolt liess sich dabei mit Sicherheit bestimmen.

Als Normalelemente benutzten wir zwei Weston-Ketten mit Bodenkörper, die in einem Thermostaten auf 25·0° gehalten wurden. In demselben Thermostaten befand sich ein Clarksches Normalelement mit Bodenkörper, mit welchem die Weston-Elemente dann und wann verglichen wurden. Als stromgebendes Element verwandten wir einen grösseren Akkumulator.

So wurde gefunden:

Datum	Verhältnis E. K. $\left(\frac{\text{Clark}}{\text{Weston}}\right)_{25\cdot0^\circ}$
20. 12. 1916	1·3948
4. 1. 1917	1·3947
13. 1. 1917	1·3947

14. Über den Verlauf der Messungen ist folgendes zu berichten: dieselben wurden bei etwa 16, 18, 20, 22 und 24° ausgeführt.

Die Ketten mit Bodenkörper (A-Ketten) sind, was ihre Reproduzierbarkeit und Konstanz betrifft, den Weston-Elementen ganz an die Seite zu stellen. Wäre der Temperaturkoeffizient der Kadmiumjodidkette nicht etwa 10mal so gross wie der des Weston-Elements, so würde die Jodidkette ein treffliches Normalelement sein. Auch die Geschwindigkeit, mit der sich das elektromotorische Gleichgewicht selbst nach starken Temperaturänderungen einstellt, lässt nichts zu wünschen übrig. Empfehlenswert ist es auch hier, die Ketten nach ihrer Darstellung während einiger Wochen sich selbst zu überlassen, damit das zuvor geschmolzen gewesene Amalgam das Gleichgewicht erreicht.

Die von Öholm[1]) über dieses Element publizierten Messungen

[1]) Acta Soc. scientiarum Fennicae **41**, Nr. 1 (1912).

Tabelle 1.

Nr.	Ketten A				Temp.	Ketten B			
	Nach 6 St.	Nach 12 St.	Nach 24 St.	Nach 48 St.		Nach 6 St.	Nach 12 St.	Nach 24 St.	Nach 48 St.
1	0·41383	0·41384	0·41383	—		0·41365	0·41366	0·41366	—
2	0·41385	0·41386	0·41385	—		0·41365	0·41365	0·41364	—
3	0·41386	0·41387	0·41386	—	16·016°	0·41365	0·41366	0·41365	—
4	0·41383	0·41384	0·41383	—		0·41365	0·41366	0·41365	—
5	0·41385	0·41385	0·41385	—					
6	0·41387	0·41387	0·41386	—					
1	0·41459	0·41460	0·41458	0·41459		0·41460	0·41461	0·41460	0·41459
2	0·41461	0·41461	0·41459	0·41460		0·41459	0·41460	0·41459	0·41459
3	0·41459	0·41460	0·41460	0·41459	18·000°	0·41460	0·41461	0·41459	0·41458
4	0·41455	0·41455	0·41455	0·41454		0·41454	0·41454	0·41454	0·41457
5	0·41458	0·41459	0·41459	0·41459					
6	0·41459	0·41460	0·41459	0·41460					
1	0·41533	0·41533	0·41534	—		0·41551	0·41551	0·41551	—
2	0·41534	0·41535	0·41535	—		0·41551	0·41551	0·41551	—
3	0·41533	0·41533	0·41533	—	20·025°	0·41551	0·41551	0·41551	—
4	0·41528	0·41528	0·41528	—		0·41550	0·41550	0·41550	—
5	0·41532	0·41533	0·41533	—					
6	0·41534	0·41533	0·41534	—					
1	0·41607	0·41607	0·41607	—		0·41642	0·41642	0·41643	—
2	0·41608	0·41608	0·41609	—		0·41642	0·41642	0·41643	—
3	0·41606	0·41606	0·41607	—	22·032°	0·41641	0·41641	0·41641	—
4	0·41601	0·41601	0·41600	—		0·41642	0·41641	0·41643	—
5	0·41605	0·41605	0·41605	—					
6	0·41606	0·41606	0·41607	—					
1	0·41677	0·41677	0·41676	—		0·41730	0·41730	0·41729	—
2	0·41678	0·41678	0·41678	—		0·41731	0·41730	0·41728	—
3	0·41677	0·41676	0·41675	—	23·958°	0·41730	0·41729	0·41729	—
4	0·41672	0·41671	0·41672	—		0·41731	0·41731	0·41731	—
5	0·41674	0·41674	0·41674	—					
6	0·41675	0·41675	0·41674						

waren für unsere Zwecke nicht genau genug: deshalb haben wir auch diese Ketten (mit Bodenkörper) in den Kreis unserer Untersuchung gezogen.

Für die Ketten ohne Bodenkörper (B-Ketten) gilt das oben Gesagte gleichfalls. Das Gleichgewicht wurde sowohl von höheren als von niedrigeren Temperaturen aus erreicht. Die Übereinstimmung war stets innerhalb einiger Hundertstel Millivolt.

Tabelle 1 enthält die Beobachtungen; in der Kolumne der Temperaturen sind die mittleren Beobachtungstemperaturen verzeichnet. Die Ketten A (1—6) enthielten Bodenkörper, die Ketten B (1—4) nicht.

15. In unserer Tabelle 2 sind die aus Tabelle 1 abgeleiteten Mittelwerte verzeichnet.

Tabelle 2.

Temperatur	Ketten A (beob.)	Ketten A (ber.)	Ketten B (beob.)	Ketten B (ber.)
16·016°	0·41385	(0·41385)	0·41365	0·41366
18·000	0·41459	0·41459	0·41458	0·41457
20·025	0·41533	(0·41533)	0·41551	0·41550
22·032	0·41606	0·41606	0·41642	0·41642
23·958	0·41675	(0·41675)	0·41730	0·41730

Unter Zugrundelegung der bei 16, 20 und 24° gemessenen Werte der E. K. haben wir für beide Arten Ketten Temperaturformeln abgeleitet, die wie Tabelle 2 unter ber. zeigt, die Resultate gut darstellen. Für die A-Ketten lautet die Gleichung:

$$(E_A)_{t^0} = 0{\cdot}40782 + 0{\cdot}0003869\,t - 0{\cdot}0000005775\,t^2. \tag{3}$$

Für die B-Ketten ergibt sich:

$$(E_B)_{t^0} = 0{\cdot}40631 + 0{\cdot}0004590\,t. \tag{4}$$

16. Aus Gleichung (3) findet man:

$$\left[\left(\frac{dE}{dT}\right)_A\right]_{18{\cdot}0^0} = +\,0{\cdot}0003661 \text{ Volt/Grad},$$

während unsere Gleichung (4) ergibt:

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_B = +\,0{\cdot}0004590 \text{ Volt/Grad}.$$

Setzt man diese Werte in Gleichung (2) ein, so findet man:

$$(F)_{18{\cdot}0^0} = 291\,(0{\cdot}0003661 - 0{\cdot}0004590)\,46105$$

$$= -\,\mathbf{1246} \text{ Grammkalorien.}$$

Dass die fiktive Lösungswärme negativ ist, stimmt mit der Tatsache, dass die Löslichkeit des Kadmiumjodids mit der Temperatur zunimmt.

17. Eine sehr erwünschte Kontrolle auf die Brauchbarkeit der soeben beschriebenen (dritten) Methode liefert das

Vierte Verfahren.

18. Das Prinzip dieser Methode fusst auf folgender Überlegung: Zwischen den Temperaturkoeffizienten der Ketten (A) mit Bodenkörper und den B-Ketten (ohne Bodenkörper) besteht folgende Beziehung:

$$\left[\frac{dE}{dT}\right]_A = \left[\frac{dE}{dT}\right]_B + \left(\frac{dE}{dC}\right)_T \cdot \frac{dC}{dT}. \tag{5}$$

Hierin ist $\frac{dC}{dT}$ der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit (C) des betreffenden Salzes. Setzen wir den Wert von $\left[\frac{dE}{dT}\right]_A$ aus Gleichung (5) in Gleichung (2) ein, so finden wir:

$$(F)_{T_0} = \left[T_0 \cdot \left(\frac{dE}{dC}\right)_{T_0} \cdot \frac{dC}{dT}\right] 46105 \text{ Grammkalorien.} \quad (6)$$

Es handelt sich somit darum, experimentell den Wert von $\left(\frac{dE}{dC}\right)_{T_0}$ sowie $\frac{dC}{dT}$ zu ermitteln.

Experimentelles.

Bestimmung von $\left(\frac{dC}{dT}\right)_{18 \cdot 0^0}$.

19. Die benutzten Materialien (Kadmiumjodid usw.) waren dieselben, welche im dritten Verfahren zur Verwendung kamen. Auch die Messung der E. K. der verschiedenen Ketten, welche zur Bestimmung von $\left(\frac{dE}{dC}\right)_{T_0}$ dienten, wurde in der bereits oben beschriebenen Weise ausgeführt.

20. Über die Festlegung der Löslichkeitskurve des Kadmiumjodids ist folgendes zu bemerken:

Es wurde die Löslichkeit bei 0, 12, 18, 21 und 26° ermittelt. Zwar liegen bei 0, 18, 50, 75 und 100° Bestimmungen von Dietz und Mylius[1]) vor, aber es fehlen Angaben über die Analysenmethode der gesättigten Lösungen, und Doppelbestimmungen wurden in jener Untersuchung nicht angestellt. Unsere Bestimmungen, die mit ganz besonderer Sorgfalt ausgeführt wurden, weisen bei 0 und 18° Abweichungen auf von den von Dietz und Mylius gefundenen Werten (vgl. Tabelle 3).

Das befolgte Verfahren war kurz folgendes: Kadmiumjodid und Wasser wurden in Flaschen von 25 ccm Inhalt, die mit Kautschuckpfropfen verschlossen waren, während mehrerer Stunden geschüttelt. Die Fläschchen wurden zu diesem Zwecke in die Ringe *AA* des in Fig. 3 gezeichneten Apparates gesteckt und darin mittels der Schrauben *BBB* festgehalten. Die Ringe befinden sich auf der Achse *D*, die eine Stopfbüchse *N* durchsetzt und in dem kupfernen Behälter *L* endet, in welcher sich die Zahnräder *EE* befinden. Der Behälter wird mit Öl

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 240 (1899); Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 90 (1899); Wissenschaftl. Abh. der Phys.-Techn. Reichsanstalt **3**, 434 (1900).

gefüllt. Die Achse G, die durch das Rohr F geht, welches in einem Stativ eingeklemmt ist, lässt sich mittels der Schnurscheibe K in Drehung versetzen. Das Ganze wird in einem Wasser- bzw. Ölthermostaten eingetaucht. Die Temperatur wurde auf etwa 0·01° konstant gehalten (vgl. § 12).

Die gesättigten Lösungen entnahmen wir den Flaschen mit einer Vakuumpipette[1]) und unterwarfen sie sodann der Analyse.

Wir benutzten das von W. Euler[2]) beschriebene Verfahren mit dem Ringbrenner, nachdem wir uns davon überzeugt hatten, dass es auch für CdJ_2 richtige Resultate liefert. Zu diesem Zwecke wurden zwei Mengen „Kadmium Kahlbaum" (Verunreinigung 0·005 %) in Platintiegeln gewogen, in verdünnter reiner Jodwasserstoffsäure gelöst und bis zur Gewichtskonstanz auf dem Ringbrenner erhitzt. Starkes Erhitzen soll sorgfältigst vermieden werden. Das Ergebnis dieser Bestimmungen war folgendes:

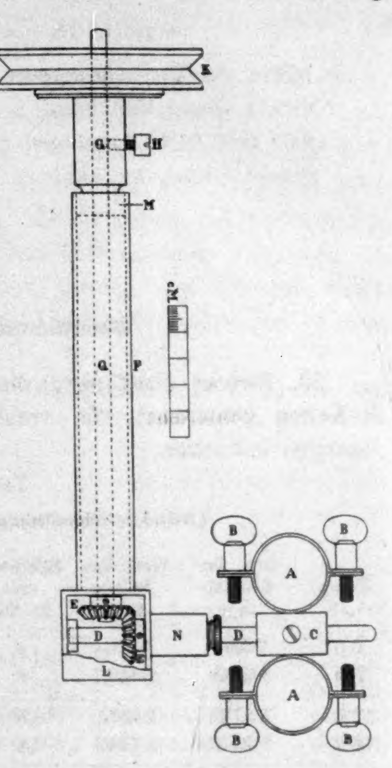


Fig. 3.

		CdJ_2[3])	
a) Gewicht des Kadmiums	0·6254 g	Gef. 2·0372 g	Ber. 2·0378 g
b) „ „ „	0·5133 g	„ 1·6730 g	„ 1·6725 g

In der ersten Bestimmung beträgt die Abweichung — 0·03 %
„ „ zweiten „ „ „ „ + 0·03 „

Das Verfahren ist somit gut.

Unsere Tabelle 3 enthält die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen.

---

[1]) Vgl. Ernst Cohen, Inouyi und Euwen, Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 257 (1910).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 25, 146 (1900).

[3]) Atomgew. $Cd = 112{\cdot}4$; $J = 126{\cdot}92$.

21. Mittels der bei 0, 12 und 20° gefundenen Werte findet man für die Löslichkeitskurve in dem untersuchten Temperaturintervall:

$$C = 44{\cdot}18 + 0{\cdot}0828t + 0{\cdot}000183t^2. \quad (7)$$

t ist hierin die Versuchstemperatur.

Mittels dieser Gleichung wurden zur Kontrolle die Werte von C bei 18·0° und 21·0° berechnet (vgl. Tabelle 3 unter ber.).

Unsere Gleichung ergibt:

$$\left(\frac{dC}{dT}\right)_{18\cdot0^\circ} = +\mathbf{0{\cdot}08939}.$$

Bestimmung von $\left(\frac{dE}{dC}\right)_{18\cdot0^\circ}$.

22. Zwecks Festlegung dieses Wertes wurde eine Anzahl von B-Ketten konstruiert, die verschieden konzentrierte Kadmiumjodidlösungen enthielten.

Tabelle 3.

Löslichkeitsbestimmungen des Kadmiumjodids.

Temp.	Gew. der Lösung in g	Gew. des Salzes in g	Schüttelzeit in Std.	g Salz in 100 g Lösung	Mittel: g Salz in 100 g Lösung	Ber.	*Mylius* und *Dietz*
0·0°	7·6400	3·3744	6	44·17	44·18	(44·18)	44·39
0·0	2·0898	0·9237	6	44·20			
12·0	5·8745	2·6551	18	45·19	45·20	(45·20)	—
12·0	8·2378	3·7243	18	45·21			
18·0	7·7409	3·5386	3½	45·71	45·72	45·73	46·02
18·0	8·2304	3·7641	3½	45·73			
18·0	3·5774	1·6353	24	45·71			
18·0	8·9231	4·0816	24	45·74			
21·0	7·6545	3·5196	4½	45·98	46·00	46·00	—
21·0	9·2997	4·2794	4½	46·01			
26·0	7·3929	3·4337	3½	46·45	46·46	(46·46)	—
26·0	6·1679	2·8660	18	46·47			
26·0	6·3500	2·9493	18	46·46			

Es wurden mittels direkter Einwägung Lösungen hergestellt, die bzw. 46·284; 45·730; 44·405; 43·201 und 42·277 g CdJ_2 auf 100 g Lösung enthielten.

Das verwendete Jodid wurde zuvor zur Gewichtskonstanz (bei 140°) getrocknet. Man wiegt in einem Kölbchen aus Jenaglas eine gewisse Menge des trockenen Salzes ab, setzt derselben aus einer Bürette einige

Kubikzentimeter Wasser weniger als berechnet, zu, und bringt das Salz durch gelindes Erwärmen in Lösung. Nachdem das Ganze sich auf Zimmertemperatur abgekühlt hat, wird soviel Wasser zugesetzt, bis die gewünschte Konzentration angenähert erreicht ist. Das Gewicht der Lösung wird wiederum bestimmt; hieraus berechnet man die erhaltene Konzentration. Die Lösung, welche 45·730 g Salz auf 100 g Lösung enthält, ist bei 18·0° gesättigt, die, welche 46·284 g enthält, ist dann übersättigt. Die Übersättigung blieb indes bei 18° dauernd bestehen, wie die Zahlen für die E. K. dieser Ketten bei 18·0° dartun.

23. Nachdem die Ketten mit den verschiedenen Lösungen beschickt waren (von jeder Konzentration wurden vier Elemente untersucht), ermittelten wir ihre E. K. bei 18·0°. Die Messungen wurden während mehrerer Tage wiederholt.

Tabelle 4 enthält die Ergebnisse; deren mittleren Endwerte sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 4.

Temperatur 18·00°.

Name der Kette	Nr.	Nach 24 Stunden	Nach 48 Stunden	Nach 72 Stunden	Nach 96 Stunden
L	1		0·41400	0·41401	0·41401
	2		0·41401	0·41401	0·41401
	3		0·41400	0·41400	0·41401
	4		0·41402	0·41401	0·41401
H	1	0·41460	0·41461	0·41460	0·41459
	2	0·41459	0·41461	0·41459	0·41459
	3	0·41460	0·41461	0·41459	0·41458
	4	0·41454	0·41454	0·41454	0·41457
K	1	—	0·41591	0·41591	0·41591
	2	—	0·41590	0·41590	0·41589
	3	—	0·41590	0·41594	0·41593
	4	—	0·41592	0·41590	0·41590
N	1	0·41709	0·41708	0·41708	0·41707
	2	—	0·41708	0·41708	0·41708
	3	0·41709	0·41708	0·41708	0·41709
	4	—	0·41712	0·41710	0·41709
M	1	0·41798	0·41794	0·41796	0·41796
	2	0·41796	0·41791	0·41791	0·41791
	3	0·41796	0·41794	0·41796	0·41797
	4	0·41795	0·41786	0·41790	0·41793

Tabelle 5.

Name der Kette	Konzentration g Salz in 100 g Lösung	E. K. in Volt bei 18·0° gef.	E. K. in Volt bei 18·0° ber.
L	46·284	0·41401	—
H	45·730	0·41458	0·41458
K	44·405	0·41591	—
N	43·201	0·41709	0·41708
M	42·277	0·41794	—

24. Berechnet man auf Grund der E. K. der *L*-, *K*- und *M*-Ketten, die Abhängigkeit der E. K. von der Konzentration (C), so findet man:

$$E_{18\cdot 0^0} = 0\cdot 43150 + 0\cdot 000283\, C - 0\cdot 00001428\, C^2. \quad (8)$$

Aus der Spalte unter ber. in Tabelle 5 ist ersichtlich, dass auch die E. K. der *H*- und *N*-Ketten von dieser Gleichung dargestellt wird. Gleichung (8) ergibt (für $C = 45\cdot 73$):

$$\left(\frac{dE}{dC}\right)_{18\cdot 0^0} = -0\cdot 001023 \text{ Volt/Prozent.}$$

25. Setzen wir nunmehr die für $\left(\frac{dC}{dT}\right)_{18\cdot 0^0}$ und $\left(\frac{dE}{dC}\right)_{18\cdot 0^0}$ experimentell ermittelten Werte in unsere Gleichung (6) auf S. 54 ein, so finden wir für die fiktive Lösungswärme des Kadmiumjodids bei 18·0°:

$(F)_{18\cdot 0^0} = -291 \,.\, 0\cdot 08939 \,.\, 0\cdot 001023 \,.\, 46105 =$ **— 1227** Grammkalorien, während das dritte Verfahren den Wert:

— 1246 Grammkalorien

geliefert hatte.

Zusammenfassung.

Es wurden vier Verfahren beschrieben zur experimentellen Bestimmung fiktiver Lösungswärmen.

Zwei derselben wurden angewandt zur Ermittlung der fiktiven Lösungswärme des Kadmiumjodids in Wasser bei 18·0°. Dieselben lieferten dafür die Werte —1227 bzw. —1246 Grammkalorien.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium,
im März 1917.

Die Bildungsweise der Chlorhydrine.

II. Mitteilung: Die Propylenchlorhydrine.

Von

Lennart Smith.

(Eingegangen am 19. 6. 17.)

1. Einleitung.

Beim Erforschen der Bildungsweisen der Chlorhydrine habe ich mir die Aufgabe gestellt, dies nicht nur von einem qualitativ-präparativen Gesichtspunkte aus zu bewerkstelligen, sondern in möglichst weitem Umfange auf die quantitativen Verhältnisse Rücksicht zu nehmen. Wie in meiner früheren Mitteilung über diesen Gegenstand[1]) gezeigt wurde, ist zwar eine präparative Bearbeitung dieser Verbindungen sehr von nöten und kann wichtige Resultate geben, das Hauptinteresse aber, welches auch späteren Untersuchungen auf diesem Gebiete zugrunde lag, bleibt jedoch das Bestreben, die Mengenverhältnisse, nach welchen die verschiedenen bei einer Reaktion möglichen Isomeren unter wechselnden Bedingungen sich bilden, quantitativ zu ermitteln und somit die Gesetze ausfindig machen zu können, denen diese Reaktion gehorcht. Man kann dabei selbst soweit als A. Michael[2]) gehen bei der Formulierung seines sog. „Verteilungsprinzips", „nach welchem Gesetze man voraussehen[3]) kann, ob bei einer chemischen Umwandlung die Bildung eines einzelnen oder die eines Gemisches von isomeren Derivaten eintreten wird, wobei man im letzteren Falle auch die quantitativen Verhältnisse der gebildeten Isomeren schätzen kann".

Die früheren Methoden, die bei Untersuchungen dieser Art zur Verwendung kamen, gestatteten nicht ohne erhebliche Mühe und nur in gewissen Fällen quantitative, meistens ziemlich unsichere Schätzungen. Bei der hier benutzten Methode der Messung der Geschwindigkeit, mit welcher die verschiedenen Isomeren (oder das Gemisch dieser) durch Alkali zersetzt werden[4]), ist qualitative Arbeit immer möglich und sicher,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92,** 717 (1918).
[2]) Siehe z. B. Journ. f. prakt. Chemie [2] **60,** 288 (1899).
[3]) Gesperrt vom Verf.
[4]) Ich will diese Arbeitsweise kurz „kinetische Analyse" nennen.

völlig quantitative nur in dem Falle, dass die beiden bei einer Reaktion möglichen Isomeren in reinem Zustande bekannt sind.

Dies war der Fall bei den Glyzerindichlorhydrinen. Bei den Monochlorhydrinen konnte dagegen nur die α-Form rein dargestellt werden. Trotz fortgesetzter Bemühungen ist es mir nicht gelungen, auch die symmetrische Verbindung rein zu isolieren. Ehe ich in dieser Richtung weiter ging, habe ich daher es als vorteilhaft angesehen, die Untersuchung eines anderen Paares von isomeren Monochlorhydrinen, welche beide rein zu erhalten waren, aufzunehmen, und hoffte, dass die bei diesen jeweilig gewonnenen, teils kinetischen, teils rein präparativen Erfahrungen bei der Darstellung der erstgenannten Verbindung guten Dienst leisten sollten.

Es wurden die Propylenchlorhydrine gewählt, teils weil diese den einfachsten Fall von Isomerie bei Chlorhydrinen mit neutralem Charakter repräsentieren, teils weil die Synthese der beiden Formen nach den Literaturangaben verhältnismässig leicht vor sich gehen sollte. Von Interesse war dann auch, dass hier ein klassisches Problem vorlag, nach dessen Lösung verschiedene Forscher, unter denen wir die Namen V. Markownikoff, L. Henry, J. Nef und A. Michael bemerken, bis zu den letzten Jahren gestrebt hatten, ohne jedoch völlige Klarheit zu erreichen. So kann man auch behaupten, dass die Frage nach der Bildungsweise der Propylenchlorhydrine ein klassisches Beispiel der Schwierigkeiten ist, welche bei der Arbeit gerade mit diesen Substanzen obwalten.

Wir haben hier nur zwei mögliche Formelbilder:

$$CH_3 . CH(OH) . CH_2Cl,$$

α-Propylenglykol-α-Chlorhydrin und

$$CH_3 . CHCl . CH_2OH,$$

α-Propylenglykol-β-Chlorhydrin.

Wir brauchen nämlich hier nicht auf den möglichen Trimethylenabkömmling Rücksicht zu nehmen, da sie bei den hier benutzten Methoden zur Darstellung nicht entstehen soll (vgl. unten S. 63 und 70). Diese Methoden, nach welchen entweder die eine oder beide dieser Verbindungen sich bilden, sind die folgenden:

1. Addition von Wasser an Allylchlorid (α-Verbindung);
2. Einwirkung von Chlorwasserstoff (oder Schwefelchlorür) auf Propylenglykol;
3. Addition von Chlorwasserstoff an Propylenoxyd;

4. Addition von Hypochlorit an Propylen;
5. Darstellung der „β“-Verbindung aus α- in einer unten zu beschreibenden Weise.

Die Geschichte dieser Methoden nebst den an sie geknüpften theoretischen Betrachtungen wird in den einzelnen Kapiteln dargestellt. Betreffend die letzteren will ich indessen in dieser Mitteilung sehr kurz gefasst sein, da die von mir gewonnenen Resultate bisher nicht quantitativ verwertet werden konnten. Bei Verwendung der von L. Henry angegebenen Umwandlung von α- in „β“- bekam ich nämlich gar keine reine β-Verbindung. Nur werden als Abschluss einige Ergebnisse vergleichend zusammengefasst.

Zwar wird der Wert dieser Arbeit durch den erwähnten Umstand etwas geschmälert, ich kann aber nicht umhin, dieselbe im vorliegenden Zustande zu veröffentlichen, vor allem deswegen, dass jeder neue Schritt auf diesem Wege viele Mühe und Zeit kosten muss, und ich unterdessen mir diesen Bereich sichern will. Als abgeschlossen kann die Arbeit dennoch gelten, da ja alle bisher üblichen Methoden zur Untersuchung kamen.

2. Versuchsverfahren usw.

Das in meiner vorigen Mitteilung schon Mitgeteilte über Methodik braucht in kinetischer Hinsicht keinen Nachtrag. Die Einpipettierung der Chlorhydrinlösung in die Barytlösung geschah durch eine Pipette mit sehr kleiner Ablaufszeit (4 Sek.), um bei kurzen Zeiten genügende Genauigkeit zu erzielen.

Wegen der Flüchtigkeit der Substanzen (Siedepunkt 126—128°) musste dafür gesorgt werden, dass der leere Raum in den Versuchskolben möglichst gering war. Bei dem hier benutzten Versuchsverfahren[1]), nach welchem die Reaktion in alkalischer Lösung durch momentanes Einführen von einer abgemessenen Menge Salpetersäure gehemmt wurde, konnte dieser Raum nicht etwa = 0 sein, da man auch für etwas Wasser zum Nachspülen des Salpetersäurekolbens Platz haben muss. Indessen können bei den von mir stets eingehaltenen Versuchsbedingungen — Totalvolumen des Kolbens 100 ccm, Lösungsvolumen ca. 70 ccm, Konzentration des Chlorhydrins 0,015 — keine bemerkbaren Verluste entstehen. Vergleiche auch die alkalische Zersetzung des Äthylenchlorhydrins[2]) (Siedepunkt 126°), wo bei derselben Konzentration die Flüchtigkeit der Substanz sich gar nicht geltend machte.

[1]) Vgl. Holmberg, Zeitschr. f. physik. Chemie 79, 150 (1912).
[2]) Lunds Universitets Årsskrift. N. F. Afd. 2. Bd. 11. Nr. 2.

Das bei der alkalischen Zersetzung gebildete Propylenoxyd addiert Säuren. Wenn diese Reaktion schnell genug vor sich ginge, würde dadurch vielleicht das alkalimetrische Verfahren beeinträchtigt oder sogar verhindert werden. Diese Möglichkeit wurde in der folgenden Weise untersucht: In einer Lösung, die vom Beginn in bezug auf Alkali und Chlorhydrin 0·015-norm. war, wurde nach Verbrauch von $^4/_5$ der vorhandenen Mengen die Reaktion mit Säure in gewöhnlicher Weise unterbrochen, und dann je 10·00 ccm der sauren Lösung mit 0·1-norm. Lauge nach den folgenden Zeiten zurücktitriert:

Zeit	2	6	11	25	55 Minuten
Lauge	1·13	1·14	1·14	1·12	1·11 ccm

Die Addition von Säuren geht sehr langsam unter diesen Bedingungen. Da diese ausserdem hier so gewählt wurden, dass die Fehlerquelle sich so bemerkbar wie überhaupt möglich machen würde, ist das Versuchsresultat für alle Fälle gültig.

Zu den Analysen muss ich eine Bemerkung fügen. Meistens wurde nur der Gehalt an Chlor, und zwar durch eine doppelte Analyse bestimmt. Der grösseren Bequemlichkeit halber verfuhr ich hier einfach so, dass ich die abgewogene Substanz in einem ganz kleinen dickwandigen Kolben (25 ccm) mit einem Überschuss von Lauge versetzte, dann über Nacht bei Zimmertemperatur stehen liess und schliesslich — geschlossen! — etwa zwei Stunden im Wasserbade erhitzte. Das Chlorid wurde dann durch Titrieren bestimmt. Diese Methode gibt hier stets brauchbare Resultate, sie fallen aber wegen der Flüchtigkeit des Chlorhydrins etwas zu niedrig aus (durchschnittlich etwa $0{,}25\,^0/_0$), was ja von keiner Bedeutung ist.

Die Bestimmungen der Reaktionsgeschwindigkeiten wurden stets mit äquivalenten Mengen von Chlorhydrin und Baryt ausgeführt, und für alle wurde ein und dieselbe Konzentration, ca. 0·015 ccm, gewählt, bei welcher man ja zwar bei kurzen Zeiten arbeiten muss, aber andererseits die Unsicherheit vermeidet, die durch grosse Verdünnung verursacht wird.

Ich habe es als nötig angesehen, bei jedem Präparate zwei kinetische Serien unter ziemlich genau denselben Bedingungen auszuführen. Jede Serie enthält ja zwar vier Bestimmungen, ist aber von der Richtigkeit einer Wägung abhängig.

In den Tabellen ist wie früher:

a = die Anfangskonzentration des Chlorhydrins in Mol/Lit.;

b = „ „ „ Baryts in g-Äquiv./Lit.;

$x =$ die verbrauchte Menge von a und b in g-Äquiv./Lit. [1]);
$t =$ „ Zeit in Minuten;
$V =$ das Totalvolumen der Lösung;
$c =$ die bimokulare Geschwindigkeitskonstante.
Die Temperatur ist überall gleich 25·0°.

3. Propylenchlorhydrin aus Allylchlorid.

Es gibt bei den Propylenchlorhydrinen kein einziges Verfahren, von welchem man im voraus mit vollständiger Sicherheit sagen kann, dass ausschliesslich eine von der möglichen Isomeren in reinem Zustande sich bilden soll. Am vorteilhaftesten liegen die Verhältnisse hier bei der Addition von Wasser an Allylchlorid, da neben der α-Verbindung nur ein Trimethylenderivat entstehen kann, welches sich indessen von der erstgenannten Verbindung durch seinen um mehr als 30° höheren Siedepunkt leicht trennen liesse:

$$CH_2 : CH . CH_2Cl + HOH = CH_3 . CH(OH) . CH_2Cl$$
$$\text{oder } CH_2(OH)CH_2 . CH_2Cl.$$

Da bei dieser Synthese indessen ein Körper mit konstantem Siedepunkt erhalten wird, welcher mit Alkali einen „genau bei 35°" siedenden Oxyd gibt, hat man vom Beginn angenommen, dass hier nur die reine α-Verbindung entsteht. A. Oppenheim[2]), der die Anlagerung zuerst bewerkstelligte, schreibt: „Der Allylalkohol muss aber ein primärer Alkohol, sein Chlorür ein primäres Chlorür sein; denn der erstere geht durch Oxydation in die entsprechende Säure über. Es kann daher, wenn man nicht Umlagerung während der Reaktion annimmt, wozu hier keine Veranlassung ist, die relative Stellung des Hydroxyls und des Chlors im Propylchlorhydrin nur die folgende sein: $CH_3 . CHOH . CH_2Cl$."

Dieselbe Auffassung haben spätere Forscher (siehe unten) gehabt. Indessen ist zu bemerken, dass während der Reaktion Chlorwasserstoff abgespalten wird (und auch wieder angelagert wird, Oppenheim), warum ein völlig sicherer Schluss auch hier nicht zulässig ist.

Nach dem Rezept Oppenheims wird das Allylchlorid mit der doppelten theoretischen Menge Schwefelsäure (frisch destilliert) versetzt. Das Gemisch lässt man einen Tag lang stehen und erwärmt es dann im Wasserbade. Nach Verdünnen mit Wasser wird destilliert. A. Michael[3]) [und L. Henry[4])] liess die Erwärmung weg, was er vorteilhaft fand. Michael, der „möglichst konzentrierte" Schwefelsäure

---

[1]) Oder Konzentration des Chlorids.
[2]) Ann. Suppl. **6**, 369 (1868).
[3]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **60**, 455 (1899).
[4]) Bull. Acad. Belg. 1903, 403.

benutzte, erhielt nur ca. 12°/₀ Ausbeute, während Henry diese zu etwa 50°/₀ angibt. In derselben Weise, wie Michael arbeitend, fand ich etwa 50°/₀: nur nahm ich gewöhnliche „konzentrierte Säure". In einem Falle kam sogar etwas Wasser in das Gemisch, wodurch ich genötigt war, noch eine gleich grosse Portion Schwefelsäure hinzuzusetzen, bis homogene Lösung erreicht war, aber die Ausbeute wurde auch hier 50°/₀ oder sogar etwas mehr.

Nach dem Destillieren mit Wasserdampf muss das Chlorhydrin ausgesalzt werden. Nicht völlig einwandfrei ist das von Michael benutzte Kaliumkarbonat, welches ja in konzentrierter Lösung merkbar mit dem Chlorhydrin reagieren kann! Ammoniumsulfat fand ich zu diesem Zweck vorzüglich. Die ätherischen Auszüge wurden mit trocknem Natriumsulfat behandelt und Rektifikation unterworfen. Das Allylchlorid hatte den Siedepunkt 44,8—45,0°.

Bemerkung. Die Siedepunkte der Präparate werden nicht immer angegeben, da zur Bestimmung derselben keine besonderen Vorsichtsmassregeln beobachtet wurden und sie ausserdem oft und mit grosser Genauigkeit bestimmt worden sind. In den Fällen, wo nichts ausgesagt wird, ist der Siedepunkt 126—128° gewesen.

Analyse des zweimal destillierten Körpers (sie zeigt Tendenz zum Braunfärben).

I. 0·2350 g verbrauchten nach Zersetzung mit Natron 24·62 ccm 0·1002-norm. Silbernitrat.

II. 0·1117 g verbrauchten 11·73 ccm.

III. 0·2008 g Substanz 0·2798 g Kohlensäure und 0·1353 g Wasser.

	Cl	*C*	*H*
Berechnet nach C_3H_7OCl	37·52°/₀	38·08°/₀	7·46°/₀
Gefunden	(I) 37·23°/₀; (II) 37·31°/₀	38·00°/₀	7·53°/₀

Die alkalische Zersetzungsgeschwindigkeit dieses Präparats geht aus den Tabellen 1 und 2 hervor. Da diese gewissermassen von dem Zersetzungsgrade abhängig ist, habe ich diesen in der vierten Kolumne aufgezeichnet und daraus die Konstante für $\frac{100x}{a} = 50\%$ graphisch interpoliert.

Tabelle 1.

$V = 70{\cdot}24$ ccm; $a = b = 0{\cdot}01519$.

t	x	c	$\frac{100x}{a}$
2	0·00451	13·91	30
5	0·00776	13·75	51
10	0·01016	13·30	67
25	0·01263	12·99	83

Für $\frac{100x}{a} = 50$ ist $c = 13{\cdot}7$.

Tabelle 2.

$V = 67 \cdot 80$ ccm; $a = b = 0 \cdot 01199$.

t	x	c	$\frac{100x}{a}$
1·5	0·00246	14·35	21
4	0·00480	13·91	40
10	0·00743	13·58	62
27	0·00967	12·87	81

Für $\frac{100x}{a} = 50$ ist $c = 13 \cdot 8$.

Die Konstanten der letzten Tabelle liegen ein bisschen höher im Mittel als die der ersten, was wohl eine Folge der etwas grösseren Verdünnung in Tabelle 2 ist; eine derartige Abhängigkeit der Konstante von der Konzentration scheint bei indifferenten Chlorhydrinen als Regel zu gelten. Übrigens geht schon aus dem Aussehen der Konstanten hervor, dass wir es hier mit einer praktisch genommen reinen Verbindung zu tun haben, denn überall bei den reinen (indifferenten) Verbindungen dieser Art bemerkt man eine Abnahme der Konstanten im Laufe der Reaktion um etwa 10% von $x = \frac{a}{5}$ bis $x = \frac{4a}{5}$.

Um mich davon zu überzeugen, dass durch Destillation die Zusammensetzung des Präparates keine Veränderung unterging, habe ich mit einem Apparate nach Le Bel-Henninger etwa $^1/_3$ der Gesamtmenge abdestilliert und dann mit dem Destillate neue kinetische Bestimmungen vorgenommen.

Analyse des Destillates:

I. 0·1560 g verbrauchten nach Zersetzung 16·46 ccm 0·1002-norm. Silbernitrat.

II. 0·2353 g verbrauchten nach Zersetzung 24·65 ccm 0·1002-norm. Silbernitrat.

Cl: Gefunden nach I: 37·49%; nach II: 37·22%.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit war praktisch genommen unverändert (Tabelle 3 und 4).

Tabelle 3.

$V = 69 \cdot 76$ ccm; $a = b = 0 \cdot 01458$.

t	x	c	$\frac{100x}{a}$
1,5	0·00345	14·18	24
3	0·00556	14·08	38
8	0·00898	13·74	62
23	0·01188	13·13	81

Für $\frac{100x}{a} = 50$ findet man $c = 14 \cdot 0$.

Tabelle 4.

$V = 69{\cdot}79$ ccm; $a = b = 0{\cdot}01462$.

t	x	c	$\frac{100x}{a}$
1·5	0·00348	14·25	23
3	0·00557	14·04	38
8	0·00902	13·78	62
23	0·01196	13·38	82

Für $\frac{100x}{a} = 50$ ist $c = 14{\cdot}0$.

Da die Verschiedenheit der Konstanten in Tabelle 3 und 4 gegenüber denjenigen in Tabelle 1 und 2 etwas grösser als die Versuchsfehler ist, ist es möglich, dass dieses α-Chlorhydrin aus Allylchlorid eine geringe Menge einer höher siedenden chlorhaltigen Verunreinigung enthält. Ob dies die andere Isomere ist, mag dahinstehen. Man kann jedoch behaupten, dass dies Präparat praktisch rein ist[1])!

4. Propylenchlorhydrin aus Glykol.

a) Mit Schwefelchlorür.

Es ist diese die beste Methode, um von Glykol zu Chlorhydrin zu gelangen. Diese Methode benutzten zuerst F. Morley und A. Green[2]). In ihrer Arbeit „Note on the Constitution of Propylene Chlorhydrin" berichten sie vom Resultate einiger Oxydationsversuche. Sie fanden hauptsächlich Chlorazeton, vermeinten aber, dass in den Oxydationsprodukten etwas α-Chlorpropionaldehyd (wegen des Reduktionsvermögens) anwesend war, wodurch das β-Chlorhydrin angezeigt wurde[3]). Sie fügen zu ihrer Arbeit folgende charakteristische Bemerkung: „Propylene Chlorhydrin, from what ever source it may have been obtained, is always found to boil at 127—128°, although two isomers are indicated by theory." Indessen scheint man ihrem Nachweise der β-Chlorverbindung wenig Glauben geschenkt zu haben (siehe Nef, S. 71 oder „Beilstein").

A. Michael hat es sich vorgenommen, die Zusammensetzung des Gemisches zu bestimmen[4]), wobei er sich der Wasserentziehung mittels

---

[1]) Über die Schwierigkeiten, die Isomeren durch Destillation zu trennen, siehe jedoch unten Kap. 4.

[2]) Journ. chem. Soc. **47**, 133 (1885).

[3]) Siehe auch Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 24 (1885).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2786 (1906).

Phosphorsäureanhydrid bediente. Er arbeitete eine besondere Methode aus, um die bei diesem Prozesse entstehenden ungesättigten chlorhaltigen Produkte — teils Allylchlorid, teils α- oder β-Chlorpropylen, von welchen der Betrag des ersten Anteiles mit der Zunahme der Menge des β-Chlorhydrins immer mehr abnehmen sollte — voneinander zu trennen. Es ist diese Methode von meinem Gesichtspunkte aus insoweit von Interesse, dass sie auf dem Umstande gegründet ist, dass diese halogenhaltigen Substanzen oder deren Additionsprodukte mit Bromwasserstoff mit sehr ungleicher Geschwindigkeit Halogenwasserstoff in alkalischer Lösung abspalten, und somit gewissermassen eine kinetische Methode genannt werden kann. Allerdings wurde nur der Gesamtbetrag des unter bestimmten Bedingungen abgespalteten Chlorids (resp. Bromids) ermittelt.

Da indessen diese Methode in sich ziemlich viele Operationen einschliesst, von welchen nicht alle gleich glatt verlaufen, da weiter die genannten ungesättigten Verbindungen sehr flüchtig sind, kann man ja verstehen, dass die durch die Methode erhaltenen quantitativen Schlüsse nicht überaus sicher sind. Dazu kommt auch, wie Michael selbst zugibt, dass bei der Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid Chlorwasserstoff entweicht. Er sagt: „Obwohl der Versuch nicht ausgeführt worden ist, kann man mit Sicherheit annehmen, dass letzteres Chlorhydrin (2 - Chlorpropanol - 1) leichter als ersteres (die Isomere) einer solchen Zersetzung anheimfallen würde". Mit dem aus Glykol und Schwefelchlorür gewonnenen Körper erhielt er bei Wasserabspaltung dieselben Resultate wie mit dem aus Allylchlorid gewonnenen! Er begnügt sich indessen mit dem Schlusse, dass „der Hauptsache nach" 1-Chlorpropanol-2 anwesend sei[1]).

Bei der Darstellung wurden den Angaben von Morley und Green genau gefolgt. Das Glykol war von Kahlbaum und wurde auf seinen Siedepunkt geprüft. Siedepunkt des Produktes: Der Hauptanteil zwischen 126—130°.

Analyse: (I) 0·1423 g verbrauchten 14·91 ccm 0·1002-norm. Silbernitrat, und (II) 0·1878 g 19·78 ccm.

Cl: Gefunden (I) 37·22%; (II) 37·42%.

Die kinetische Bestimmung ergab (Tabelle 5 und 6):

---

[1]) Ich habe mich etwas ausführlich mit dieser Methode beschäftigt, da sie von Michael auch in mehreren anderen Fällen als Konstitutionsbeweis benutzt worden ist.

Tabelle 5.

$V = 69{\cdot}67$ ccm; $a = b = 0{\cdot}01446$.

t	x	c	$\frac{100x}{a}$
1·5	0·00251	9·69	17
4	0·00462	8·12	32
15	0·00793	5·60	55
75	0·01044	2·39	72

Tabelle 6.

$V = 69{\cdot}86$ ccm; $a = b = 0{\cdot}01471$.

t	x	c	$\frac{100x}{a}$
1·5	0·00267	10·05	18
4	0·00474	8·09	32
15	0·00806	5·49	55
75	0·01067	2·39	73

Für beide ist c für $\frac{100x}{a} = 50$ gleich 6·0.

Stellt man graphisch die Abhängigkeit der „Konstante" von der prozentischen Zersetzung dar, ersieht man aus dem Verlaufe der Kurve, die beinahe die Gestalt einer Geraden hat, einerseits, dass es sich um eine bedeutende Beimischung handelt, andererseits, dass die Geschwindigkeitskonstante der β-Verbindung sehr viel kleiner als diejenige der α-Verbindung sein muss. — Dass die vorhandene Beimischung aus der Isomeren besteht, darf wohl nicht bezweifelt werden.

In einem Falle wie diesem, wo ein Gemisch mit ziemlich viel von der Isomeren mit der kleineren Zersetzungsgeschwindigkeit vorliegt, kommt man jedoch zu einer richtigeren Vorstellung von eben der kleineren Geschwindigkeit, wenn man die Berechnung der Resultate nach der Formel:

$$c' = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{x_2 - x_1}{(a - x_2)(a - x_1)}$$

ausführt, wo x_2 und x_1 ($x_2 > x_1$) die zu den Zeiten t_2 und t_1 verbrauchten Mengen bedeuten. Berechnet man in den obigen Tabellen c' zwischen 15 und 75 Minuten, erhält man in Tabelle 5 $c' = 1{\cdot}59$ und in Tabelle 6 $c' = 1{\cdot}62$, also Werte, die beinahe nur ein Zehntel der Konstante für die reine α-Verbindung ausmachen. (Es wäre ja rationell gewesen, dieses Rechenverfahren überall zu benutzen, es gibt aber etwas ungenauere Resultate und hat keinen Zweck da, wo sich nur geringe Mengen von der Isomeren mit der kleineren Zersetzungsgeschwindigkeit im Gemische vorfinden.)

Extrapoliert man zu $t = 0$, erhält man für das Gemisch $c_0 = c:a$ 11, für reine α-Verbindung $c_0 = 14{\cdot}3$. Wird dann die erwähnte Zersetzungsgeschwindigkeit zu etwa 1·5 geschätzt, resultiert aus einer einfachen Berechnung für die prozentische Beimischung von β-Verbindung etwa 25%. Siehe jedoch die letzte Abteilung!

Um die Möglichkeit der Trennung durch Destillation der beiden Verbindungen beurteilen zu können, nahm ich mit einem gewöhnlichen Aufsatze nach Linnemann einige (etwa 5) systematische Fraktionierungen vor, wobei in üblicher Weise zuerst in Teilfraktionen eingeteilt wurde usw. Einige Gramme des schwerflüchtigsten Anteiles wurden aus 65 g isoliert (die Siedepunktbestimmung bei so kleiner Menge ist ja ziemlich unsicher: etwa 131°), welche dann für sich destilliert wurden (4 g). Der Chlorgehalt dieses Destillates war etwas zu niedrig (36·58% und 36·62% gefunden), wozu ich indessen bemerke, dass die Chloranalysen nach der von mir benutzten Methode regelmässig etwa 0·25% unter dem berechneten Werte ausfallen. Zu meinem Erstaunen war die Zersetzungsgeschwindigkeit durch die Destillation sehr wenig verändert worden.

Tabelle 7.

$V = 69{\cdot}59$ ccm; $a = b = 0{\cdot}01436$.

t	x	c	$\frac{100x}{a}$
2	0·00331	10·43	23
5	0·00524	8·00	36
25	0·00884	4·46	62
91	0·01074	2·27	75

Tabelle 8.

$V = 69{\cdot}14$ ccm; $a = b = 0{\cdot}01378$.

t	x	c	$\frac{100x}{a}$
2	0·00317	10·83	23
6	0·00535	7·68	39
25	0·00841	4·55	61
95	0·01033	2·29	75

Ausser dem ersten Werte sind die Koeffizienten in Tabelle 7 und 8 in guter Übereinstimmung mit denjenigen in Tabelle 5 und 6. Die beim Beginn vorhandene Erhöhung ist wohl aus der teilweisen Zersetzung zu erklären, wobei vielleicht irgendein leicht zersetzliches Produkt entsteht (vgl. die Geschwindigkeit bei Monochlorazeton unten). Die Annahme, dass die β-Chlorverbindung leichtflüchtiger sein sollte, wird unglaublich gemacht durch Vergleich sowohl mit den entsprechen-

den Verbindungen bei Glyzerin (sowohl bei Mono- als Dichlorhydrinen), wie mit den Resultaten Henrys (S. 80). Es ist wohl zulässig zu schliessen, dass die Siedepunkte der beiden Isomeren einander sehr nahe liegen. — Hierdurch ist auch bewiesen, dass kein Trimethylenchlorhydrin in der aus dem käuflichen Propylenglykol dargestellten Verbindung sich vorfindet, denn einerseits ist dieses Chlorhydrin durch seinen abweichenden Siedepunkt (160—162°), andererseits durch seine sehr geringe Zersetzungsgeschwindigkeit ausgezeichnet[1].

b) Mit Chlorwasserstoff.

Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Propylenglykol bei 100° [Verfahren von H. Morley[2]): „Salzsäure" wird durch Propylenglykol bei dieser Temperatur mehrere Tage geleitet] stellte W. Evans[3]) — wie er glaubte — das α-Propylenchlorhydrin dar und untersuchte es auf die alkalische Zersetzungsgeschwindigkeit mit Kaliumhydroxyd in 0·01-norm. Lösung. Ich drucke hier seine Tabelle ab (in Abzug):

Tabelle 9 (nach Evans).

$a = b = 0{\cdot}0100;\ T = 24{\cdot}5.$

t	$\frac{x}{a-x}$	c
2	0·0872	4·3
3	0·1227	4·0
7	0·2493	3·5
16	0·5448	3·4
26	0·8670	3·3

Die Messungen Evans sind der Versuchsmethode wegen bei sehr grossen Geschwindigkeiten nicht immer genau, dürfen wohl hier als ziemlich zuverlässig gelten. Es ist schade, dass die Messungen nur in der ersten Hälfte der Umsetzung liegen. Um mit meinen Messungen vergleichbar zu sein, müssen diese — wegen des Temperaturunterschiedes — zwar um etwa 2—3 Einheiten in der ersten Dezimalstelle erhöht werden, man ersieht aber sogleich, dass in diesem Falle noch mehr von der schwer zersetzlicheren Isomeren gebildet worden ist. Evans extrapoliert selbst $c_0 = 4{\cdot}9$, also nicht die Hälfte des Wertes in Tabelle 5 und 6. Siedepunkt des Präparates ist zu 127—127·5 (755 mm) angegeben.

Diese Reaktion war auch der Gegenstand einer Arbeit von A. Mi-

[1]) W. Evans, Zeitschr. f. physik. Chemie 7, 351 (1891).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 13, 1805 (1880).
[3]) Loc. cit. S. 338.

chael[1]), welcher zur Darstellung sich des nicht sehr verschiedenen Verfahrens von Oser[2]) und zur Analyse des Reaktionsgemisches sich der erwähnten Methode bediente. Resultat wie oben negativ! Angesichts dieses muss man ja auf die Zuverlässigkeit der Wasserabspaltungsmethode in hohem Grade zweifeln. Nef[3]) hat indessen eine etwas bestimmtere Auffassung von der Konstitution dieser Verbindungen (ohne jeden experimentellen Beitrag!). Er sagt: „Ferner ist hervorzuheben, dass Propylenglykol selbst bei Behandlung mit Chlorwasserstoff (Oser), sowie auch mit Chlorschwefel (Morley und Green) nur Chlorisopropylalkohol liefert.“ Morley und Green glaubten ja im Gegenteil auch die Isomere nachgewiesen zu haben!

Um zu einigen Versuchen über die Darstellung des Glyzerinmonochlorhydrins unter verschiedenen Bedingungen, die in meinem Laboratorium im Gang sind, vergleichendes Material herbeizuschaffen, versuchte ich auch die eben erwähnte Synthese aus Chlorwasserstoff bei anderen Temperaturen durchzuführen. In der Kälte konnte die Synthese nicht bewerkstelligt werden. Bei 130—140° wurde dann in Glykol Chlorwasserstoff eingeleitet und das übergehende Produkt aufgesammelt. Es wurde zuerst mit Wasserdampf destilliert usw. wie gewöhnlich. Aber auch in dieser Weise erhalten, war das Chlorhydrin von dem letzten Rest einer etwas höher siedenden chlorfreien Beimischung schwer zu befreien. Das schliesslich erhaltene Präparat (Siedepunkt 128°) zeigte jedoch neu dargestellt den Chlorgehalt 37,37%, aber nach etwa einem Monat war dieser zu 35,20% gesunken[4]). (Das Präparat war in mit gut schliessendem Korke versehenem Gefässe aufbewahrt. Es scheint den Kork etwas anzugreifen.) Die Menge war zu klein, um wieder gereinigt werden zu können.

Ich hätte nicht die von mir mit demselben gemachte Messung angeführt, wäre das Resultat nicht in Übereinstimmung mit demselben von Evans. Es wird hierdurch bestätigt, dass Chlorwasserstoff bei seiner Einwirkung auf Glykol verhältnismässig mehr β-Verbindung als Schwefelchlorür bei derselben Reaktion gibt, wie auch wahrscheinlich gemacht wird, dass auch die Temperatur bei der erstgenannten Verbindung eine

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2788 (1906).

[2]) Ann. Suppl. **1**, 253 (1861).

[3]) Lieb. Ann. **335**, 205 (1904).

[4]) Es ist bemerkenswert, dass manche Forscher, die mit diesen Chlorhydrinen gearbeitet haben, es oft unterlassen, seine Analysen zu publizieren, sondern nur Siedepunkt und dergleichen anführen. Es ist aber eine solche Art von Identifizierung sehr unsicher!

Verschiebung im Verhältnis zwischen den Isomeren bewirkt. (Vgl. auch die grosse Unähnlichkeit zwischen nach verschiedenen Methoden dargestellten Glyzerinmonochlorhydrinen! Neue Beispiele dieser Art wurden auch bei den Glyzerinmonochlorhydrinen neuerdings gefunden.)

Tabelle 10.

$V = 69{,}83$ ccm; $a = b = 0{\cdot}0147$.

t	x	c	$\frac{100x}{a}$
2·5	0·0033	7·8	22
7	0·0053	5·6	36
24	0·0080	3·4	54
135	0·0107	1·4	73

5. Addition von Chlorwasserstoff an Propylenoxyd.

Wir begegnen in der Geschichte dieser Synthese den Namen Markownikoff, Henry, Nef und Michael, von welchen Autoren der erstgenannte die Bestätigung seiner „Additionsregel", Michael seines „Verteilungsprinzips" und Nef seiner Dissoziationstheorien hier voraussah.

W. Markownikoff[1]) hat keine experimentelle Begründung der von ihm gemachten Annahme, dass hier die α-Verbindung entstehe, geliefert. Er stützte sich unter anderem auf die Analogie zwischen dieser Reaktion und der Addition von Chlorwasserstoff an Epichlorhydrin.

J. Nef[2]) sagt: „Die Anlagerung von Chlorwasserstoff findet deshalb beim Propylenoxyd ausschliesslich an den vorhandenen aktiven Molekülen B „$(CH_3 . CH—CH_2—)$" (mit O an CH) und gar nicht an den in viel geringerer Anzahl vorhandenen aktiven A-Molekülen, $CH_3—CH—CH_2—O—$, statt". Sein Beweis hat indessen nicht zu grosse Tragkraft. Er behandelte das Produkt mit Phosphorsäureanhydrid und erhielt dann ein bei 36—42° siedendes Öl, „also offenbar ein Gemisch von α- und γ-Chlorpropylen". Aus der Isomere müsste indessen β-Chlorpropylen vom Siedepunkt 23° sich bilden. Der Schluss, dass diese „gar nicht" in dem zwischen 36 und 42° siedendem Öle, ist wohl nicht statthaft!

Bei der Diskussion der Energieverhältnisse dieser Reaktion kommt Michael[3]) zu der Auffassung, dass $CH_3CH(OH) . CH_2Cl$ in weit vorwiegendem Masse entstehen sollte, denn in dieser Weise würde die

[1]) Compt. rend. **81**, 799 (1875).
[2]) Lieb. Ann. **335**, 205 (1904).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2785 (1906).

Entropie ein Maximum: „Im Propenoxyd bedarf es eines weit geringeren Energieaufwandes, den Sauerstoff vom endständigen Kohlenstoffatom zu trennen, als vom mittelständigen Kohlenstoffatom, während der Unterschied in der Bildungswärme der Chlorhydrine $CH_3 . CHCl . CH_2OH$ und $CH_3 . CH(OH) . CH_2Cl$ weniger divergieren sollte", wobei er wahrscheinlich diejenige der ersteren für etwas grösser hält. Er verglich das Chlorhydrin aus Allylchlorid mit dem hier erhaltenen in physikalischer und chemischer Hinsicht:

Chlorhydrin aus Allylchlorid: Siedepunkt 126—126·5°, $D_{20} = 1{\cdot}115$,
„ „ Propenoxyd: „ 127—127·5°, $D_{20} = 1{\cdot}113$.

Für die β-Verbindung hatte Henry[1]) $D_{20} = 1{\cdot}103$ gefunden, Siedepunkt 133—134°. Michael meint auch, dass die vorhandenen, geringen Verschiedenheiten in den physikalischen Eigenschaften eine Bildung von 2-Chlorpropanol in geringem Verhältnisse andeuten konnten. Durch chemische Methoden konnte indessen Michael nicht seine Annahme vom Vorhandensein des 2-Chlorpropanols bestätigen, weder durch Oxydation noch durch Wasserabspaltung. Henry hat schliesslich — wie Nef — eine vollständige Homogenität des Produktes angenommen, wie es scheint vor allem aus dem Grunde, dass die Reaktion zwischen Oxyd und Chlorwasserstoff energisch von statten geht: „C'est le propre des reactions qui s'accomplissent avec l'énergie, de s'établir dans un seule direction et de ne fournir par conséquent qu'un seul produit." Er vergleicht wie früher Markownikoff diese Reaktion mit der Addition von Chlorwasserstoff an Epichlorhydrin, welche einen einheitlichen Körper gibt. Das letztere ist zwar richtig, aber andererseits gibt Glyzeringlyzid, welches sich auch sehr energisch mit Chlorwasserstoff verbindet, ein Gemisch von den isomeren Glyzerinmonochlorhydrinen[2]).

Bei der Darstellung des Propylenoxyds ging ich von reinem Chlorhydrin aus: dies darf vor allem kein Propylenchlorid enthalten[3]), weil in solchem Falle stärker chlorhaltige Verbindungen, die vom Chlorhydrin schwer zu trennen sind, entstehen. Aus diesem Grunde ist es auch vorteilhaft, einen sehr geringen Überschuss von Chlorwasserstoff zu benutzen.

Synthese I: 12·5 g Oxyd wurden auf etwa — 18° gekühlt und dann ein langsamer Strom von trocknem Chlorwasserstoff über denselben ge-

---

[1]) Bull. Acad. Belg. 1903, 411.

[2]) Smith, Zeitschr. f. physik. Chemie 92, 730 (1918).

[3]) Oser (loc. cit.) stellt das Oxyd aus dem rohen Reaktionsprodukte von Chlorwasserstoff auf Propylenglykol dar.

leitet, wobei die Gewichtszunahme durch wiederholte Wägungen beobachtet wurde. Wenn diese 7·8 g betrug (ber. 7·9 g), wurde der Strom abgebrochen. Nach kurzem Stehen nahm ich das Öl in Äther auf, wusch mit Bikarbonatlösung und trocknete schliesslich die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat. Das Produkt siedete zwischen 127 bis 128° (n. k.).

Analyse: (I) 0·2086 g Substanz gaben 0·2885 g Kohlensäure und 0·1401 g Wasser; (II) 0·1561 g verbrauchten nach Zersetzung 15·73 ccm 0·1045-norm. Silbernitrat, und (III) 0·1621 g 16·29 ccm.

	C	*H*	*Cl*
Ber.	38·08%	7·46%	37·52%
Gef.	37·72 „ [1])	7·51 „	(II) 37·34 „ , (III) 37·24%.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit geht aus den Tabellen 11 und 12 hervor.

Tabelle 11.

$V = 69{\cdot}87$ ccm; $a = b = 0{\cdot}01469$.

t	x	c	$\frac{100x}{a}$
2·05	0·00384	11·76	26
6	0·00719	10·88	49
15	0·00993	9·47	68
37	0·01185	7·68	81

Tabelle 12.

$V = 69{\cdot}92$ ccm; $a = b = 0{\cdot}01475$.

t	x	c	$\frac{100x}{a}$
1·5	0·00311	12·07	21
4·5	0·00622	10·98	42
12	0·00937	9·84	64
38	0·01197	7·68	81

Synthese II: Wurde wie I ausgeführt, nur wurde ein kleiner Überschuss von Chlorwasserstoff benutzt: zu 10·5 g Glyzid 8·0 g Chlorwasserstoff, berechnet 6·6 g. Das erste Produkt zeigte einen Chlorgehalt von 37·8%, also etwas zu hoch (37·5% ber.). Durch mehrmalige Destillationen mit einem kleinen Dephlegmator erhielt ich schliesslich auf dem höchst siedenden Anteile eine gut stimmende Chloranalyse: 0·1338 g verbrauchten nach Zersetzung 14·08 ccm 0·1004-norm. Silbernitrat: gef. $Cl = 37{\cdot}46\%$. Bei Beurteilung der folgenden Tabelle, muss man sich

[1]) Die Analyse auf Chlor wurde auf der frisch destillierten Substanz vorgenommen, die Verbrennung nach etwa 6 Wochen.

indessen erinnern, dass durch die Destillation sowohl die Verhältnisse zwischen den Isomeren verschoben werden (jedoch nicht viel!), als kleine Zersetzungen eintreten können (vgl. oben, S. 69)[1].

Tabelle 13.

$V = 69{\cdot}66$ ccm; $a = b = 0{\cdot}01442$.

t	x	c	$\frac{100\,x}{a}$
2·03	0·00328	10·07	23
5·25	0·00572	8·68	40
18	0·00890	6·21	62
51	0·01072	3·94	74

Die alkalische Zersetzungsgeschwindigkeit einer niedrigeren Fraktion ($Cl = 39{\cdot}0\,\%$) zeigte sich auch grösser: Koeffizienten 10·77; 9·36; 7·40; 4·96 unter Bedingungen wie oben ($a = b = 0{\cdot}015$).

Es geht ohne weiteres aus den vorigen Tabellen hervor, dass das hier gebildete Chlorhydrin ein Gemisch ist mit nicht unbeträchtlichen Mengen β-Chlorhydrin. Extrapoliert man in Tabelle 12, wird C_0 ca. 12 erhalten, während die reine α-Verbindung 14·3 ergab. Wahrscheinlich können bei anderen Versuchsbedingungen auch Substanzen von anderen Zusammensetzungen erhalten werden.

6. Addition von Hypochlorit an Propylen.

Auch hier können zwei Isomeren gleichzeitig gebildet werden. Markownikoff[2]) kam 1870 zum Resultate, dass $CH_3 . CHOH . CH_2Cl$ entsteht, vier Jahre später konstatierte Henry[3]) dagegen die Bildung von $CH_3 . CHCl . CH_2OH$. Beide stützten sich auf Oxydationsversuche, indem der erstere Chlorazeton, der letztere Chlorpropionsäure nachgewiesen zu haben behauptete. Der Streit zwischen diesen Forschern dauerte einige Jahre und scheint unentschieden geblieben zu sein. Michael[4]) schliesslich machte es wahrscheinlich, dass die von Henry gefundene Säure Chloressigsäure gewesen sei. Die Wasserabspaltungsmethode zeigte betreffs der Anwesenheit des β-Chlorhydrins „mit Sicherheit, dass es sich höchstens um einige Prozente dieses Körpers in dem Öl handeln kann". Er hat sich grosse Mühe gemacht mit diesem Nachweise gerade hier — aber die Methode war zu kompliziert!

[1]) Der im Destillierkolben zurückbleibende Rückstand ist immer mehr oder minder braun gefärbt bei anhaltender Destillation von Propylenchlorhydrinen. Am besten wäre, den Druck etwas zu vermindern.

[2]) Lieb. Ann. 153, 251 (1870).

[3]) Compt. rend. 79, 1203 u. 1258 (1874).

[4]) Journ. f. prakt. Chemie [2] 60, 453 (1899).

Die Anwendung der kinetischen Analyse bietet hier ein Beispiel eines etwas verwickelteren Falles. Die Darstellung der Hypochloritlösung geschah nach Henry[1]), die Isolierung des Chlorhydrins nach Michael. Die Versuchsbedingungen mögen kurz mitgeteilt werden.

Die aus 250 g Quecksilberoxyd bereitete Hypochloritlösung wurde zuerst mit 75 g neuem Oxyde geschüttelt und dann sofort ins Reaktionsgefäss gebracht, welches mit Eis gekühlt wurde. Das Propylen (20 l aus Propylalkohol) leitete ich unter Druck vom Gasometer durch ein zum Boden gehendes Rohr in das geschlossene Gefäss. Nach 24 Stunden — im Dunkeln dann und wann kräftiges Schütteln — war die Absorption vollständig geworden. (Michael, der das Propylen in verschiedenen Flaschen verteilte, erhielt nach drei Tagen noch nicht vollständige Absorption.) Nach dem Zerstören des Überschusses an Hypochlorit destillierte ich mit Wasserdampf, wie früher geschrieben. Gewonnen etwa 28 g.

Die kinetische Bestimmung zeigte einen Geschwindigkeitskoeffizienten, der sich im Beginn beinahe doppelt grösser zeigte, als erwartet war! Die Bedeutung von c' wird unten erklärt.

Analyse: I 0·2051 g Substanz gaben 0·2875 g Kohlensäure und 0·1315 g Wasser; II 0·2173 g verbrauchten nach Zersetzung 22·76 ccm 0·1002-norm. Silbernitrat und III 0·1992 g 20·84 ccm.

	C	H	Cl
Ber.	38·08 %	7·46 %	37·52 %
Gef.	38·23 „	7·15 „	(II) 37·22 „ ; (III) 37·17 %.

Tabelle 14.

$V = 70·03$ ccm; $a = b = 0·01492$.

t	x	c	$\frac{100x}{a}$	c'
1·5	0·00457	19·72	31	
4	0·00738	16·40	49	(10·26)
6	0·00839	14·36	56	11·52
20	0·01174	12·37	79	

Tabelle 15.

$V = 69·17$ ccm; $a = b = 0·01382$.

t	x	c	$\frac{100x}{a}$	c'
1	0·00319	21·75	23	
2·5	0·00530	18·02	38	13·04
7	0·00814	14·81	59	10·72
20	0·01065	12·16	77	

Die Ursache dieser Erhöhung muss in einer Verunreinigung gesucht werden. Aus der ganzen Menge (26 g) Präparat isolierte ich durch einige Fraktionierungen den höchst siedenden Anteil (etwa 4 g).

[1]) Compt. rend. 79, 1258 (1874).

Analyse: I 0·1893 g verbrauchten 19·88 ccm 0.1002-norm. Silbernitrat,
II 0·2015 „ „ 21·12 „ 0·1002- „ „ .
Gef. *Cl*: (I) 37·31%; (II) 37·24%.
Zersetzung in Tabelle 16 und 17.

Tabelle 16.

$V = 70{\cdot}02$ ccm; $a = b = 0{\cdot}01492$.

t	x	c	$\frac{100x}{a}$	c'
1	0·00332	19·18	22	
2·5	0·00546	15·48	37	11·03
6	0·00799	12·89	54	8·25
18	0·01081	9·79[1]	72	

Tabelle 17.

$V = 69{\cdot}92$ ccm; $a = b = 0{\cdot}01478$.

t	x	c	$\frac{100x}{a}$	c'
1	0·00319	18·62	22	
3	0·00587	14·86	38	10·88
8	0·00878	12·37	59	8·72
30	0·01199	9·69	81	

Hier folgt dann die Zersetzungsgeschwindigkeit des leichtflüchtigsten Anteiles (2 g). Sie hatte einen sehr scharfen Geruch[2]).

Analyse: I 0·1911 g verbrauchten 20·12 ccm 0·1002-norm. Silbernitrat,
II 0·1148 „ „ 12·06 „ 0·1002- „ „ .
Gef. *Cl*: (I) 37·41%; (II) 37·33%.

Tabelle 18.

$V = 69{\cdot}91$ ccm; $a = b = 0{\cdot}01477$.

t	x	c	$\frac{100x}{a}$
1	0·00416	26·53	28
2·5	0·00663	22·07	45
6	0·00905	17·85	61
18	0·01172	14·45	79

Angesichts dieser Umstände — Zusammenhang dieser Flüchtigkeit und Zersetzungsgeschwindigkeit, nebst Analyse und Geruch — war es ja glaublich, dass die Verunreinigung aus Monochlorazeton[3]) bestand,

[1]) Dieser Wert ist nicht ganz sicher.

[2]) Ein wenig stechend roch auch das erste Präparat, aber bei meiner damaligen völligen Unbekanntschaft mit diesen Chlorhydrinen sah ich darin nichts Befremdendes.

[3]) Die Bildung von Monochlorazeton als Nebenprodukt bei dieser Synthese war zwar schon von Markownikoff in seiner erwähnten ersten Arbeit angegeben, da

und habe ich diesen Schluss durch die Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit dieser Verbindung zu beglaubigen versucht.

Präparat von Kahlbaum, zweimal rektifiziert, Siedepunkt 119 bis 120°. Wegen der überaus grossen Zersetzungsgeschwindigkeit sind die Bestimmungen nur als qualitativ anzusehen. Ich habe zwei Tabellen nur angeführt, um die Richtigkeit der beim ersten Anblicke erstaunlichen Koeffizienten zu zeigen. Der Umschlag ist beim Titrieren gleitend, wodurch die Unsicherheit vermehrt wird.

Tabelle 19.

$V = 69{\cdot}78$ ccm; $a = b = 0{\cdot}01461$.

t	x	c
1	0·00705	64
1·5	0·00878	69
2	0·00983	70
5	0·01265	88

Tabelle 20.

$V = 70{\cdot}03$ ccm; $a = b = 0{\cdot}01493$.

t	x	c
1	0·00737	65
1·5	0·00887	65
2·5	0·01098	75
4	0·01229	78

Das Ansteigen der Konstanten erkläre ich mir so, dass das während der Reaktion gebildete Azetol, welches ausgeprägt saure Eigenschaften hat, Alkali verbraucht. Was hier gemessen wird, ist demnach eine Folge von zwei Reaktionen, von welchen die erstere bimolekular, die letztere wahrscheinlich sehr schnell verläuft. Der gleitende Umschlag erklärt sich auch aus den Eigenschaften des Azetols (Pseudosäure)[1].

Kehren wir nun zu unserer hier aufgestellten Aufgabe zurück, den Betrag der vorhandenen Mengen von α- und β-Chlorhydrin im Gemisch zu schätzen, so scheint die Lösung dieser infolge der eingetretenen Verwicklung zunächst unmöglich[2]). Bedeutet man aber, dass Chlorazeton viermal schneller als das Chlorhydrin zersetzt wird, muss ja die Konzentration des ersteren im Vergleiche zu derjenigen des letzteren

aber weder Henry — was vielleicht nicht befremden kann — noch Michael dies beobachtet hatten, habe ich auf die Angabe des erstgenannten keinen Wert gelegt.

[1]) A. Kling, Compt. rend. 140, 1256 (1905).

[2]) Wie viel Chlorazeton im Gemisch ist, lässt sich wegen der Schwierigkeit für dieses und für Chlorazeton zu $t = 0$ zu extrapolieren nicht gut schätzen. Setzt man für Chlorazeton $C_0 = 60$, für das „Chlorhydrin" $C_0 = 14$ und für das Gemisch $C_0 = 25$, resultiert 25% Chlorazeton.

im Laufe der Reaktion sehr schnell verschwindend klein werden. Betreffend die Konzentration des Chlorazetons im Gemisch im Beginn siehe Bemerkung oben. Während der letzten Hälfte der Umsetzung wird vor allem die Zersetzung des Chlorhydrins gemessen. Die Unsicherheit im Beginn wird am besten durch Berechnung der Resultate nach der Seite 68 angegebenen Formel eliminiert.

Das Resultat ist in die Tabellen unter c' eingeführt[1]). Aus ihnen geht als Resultat hervor, dass hier entschieden auch vom Beginn keine reine α-Verbindung vorgelegen hat, sondern ein Gemisch, zwar mit nur wenig von der anderen Isomeren. Vergleiche auch die Addition von Hypochlorit an Allylalkohol und Allylchlorid, wo sogar relativ grössere Mengen von β-Chlorderivaten gebildet wurden.

Nach Markownikoff soll es möglich sein, auch hier reines Chlorhydrin zu erhalten. Da ich indessen auch mit diesem in den Händen nicht hoffen konnte, viel genauere Resultate zu erhalten, bevor auch die reine β-Verbindung dargestellt wäre, bin ich bei dem hier gemachten stehen geblieben.

Zu obigem nur noch eine Bemerkung! Zwischen den Siedepunkten von Chlorazeton und Chlorhydrin ist eine Differenz von etwa nur 8° vorhanden, jedoch ist es mir hier gelungen, eine ziemlich weitgehende Trennung der Substanzen durch Destillationen einer ganz kleinen Menge mit einem gewöhnlichen Linnemannaufsatz zu erreichen. Da Versuche, derartige Trennungen der beiden Chlorhydrinen mit denselben Hilfsmitteln auszuführen und grössere Quantitäten (siehe oben) so gut wie vollständig misslungen sind, muss man wohl schliessen, dass die Siedepunkte dieser einander noch viel näher liegen (vgl. den von Henry angegebenen Siedepunkt für die β-Isomere, siehe die nächste Abteilung!).

7. Die Überführung von α- in β-Chlorhydrin.

Eine Methode, nach welcher das β-Propylenchlorhydrin (α-Chlorpropanol-1) dargestellt werden könnte, war bis vor einigen Jahren völlig unbekannt, wenn wir von der Angabe Henrys absehen, dass dieses bei der Einwirkung von Hypochlorit auf Propylen gebildet werde. Es war daher um so mehr beachtenswert, dass L. Henry[2]) 1903 eine Methode vorlegen konnte, nach welcher nur die β-Isomere entstehen sollte. Sie war auf der Überführung der reinen α-Verbindung in die

---

[1]) Da das Molekulargewicht des Monochlorazetons ein wenig kleiner ist als dasjenige des Chlorhydrins, sind ja die Berechnungen der Konzentrationen in den Tabellen 14—18 nicht vollständig einwandfrei.

[2]) Bull. Acad. Belg. 1903, 397.

β-Verbindung gegründet, und diese wurde durch folgende Operationen bewerkstelligt:

1. $CH_3.CH(OH).CH_2Cl + KOCOCH_3 = CH_3CH(OH).CH_2OCOCH_3 + KCl.$
2. $CH_3.CH(OH).CH_2OCOCH_3 + HCl = CH_3.CHCl.CH_2OCOCH_3 + H_2O.$
3. $CH_3CHCl.CH_2OCOCH_3 + CH_3OH = CH_3.CHCl.CH_2OH + CH_3OCOCH_3.$

Henry[1]) charakterisiert selbst diese Operationen als „un système de réactions successives, aisées à réaliser, consistant en des transformations du genre de celles auxquelles on est autorisé à appliquer le principe de la stabilité des édifices moleculaires, que le sustituant prend la place du substitué et en conserve les rapports de combinaison".

Die direkten Beweise für die Konstitution des Produktes, welche Henry vorbringen konnte, sind mehr von physikalischer als von chemischer Art. Die Dichte bei 20° wurde zu 1·103 gefunden, Siedepunkt zu 133—134° bei 762 mm. Für die reine α-Verbindung aus Allylchlorid sind die entsprechenden Zahlen 1·113 (Michael) und 126—127°.

(Ich kann jedoch nicht umhin zu bemerken, dass Henry, um die Reinheit seines Präparates zu zeigen, sich damit begnügt, zwei Chloranalysen anzuführen, welche obendrein im Gegenteil zeigen, dass dasselbe nicht völlig rein gewesen ist: Gef. 37·09% und 37·02%.)

Er versuchte es weiter durch Oxydation den Konstitutionsbeweis zu liefern, erhielt durch Salpetersäure neben Essigsäure und Oxalsäure „in nicht sehr vorteilhafter Ausbeute" eine chlorhaltige ölige Säure, die er — wie es scheint — aus nicht völlig sicheren Gründen als α-Chlorpropionsäure bezeichnet. Als mehr wägend hat er vielleicht selbst den Umstand angesehen, dass die α-Verbindung leicht Chlornitrosoazeton liefert, während bei der β-Verbindung dieses nicht erhalten wurde.

Bei der Darstellung des Körpers habe ich versucht, die von Henry angegebenen Versuchsbedingungen mit peinlicher Genauigkeit einzuhalten, soweit dies möglich war. Aber in einem wichtigen Punkte entbehrt man Vorschriften, nämlich bei dem Erhitzen mit Salzsäuregas nach 2, wo nur „quellques heures" angegeben sind.

1. 49 g reines α-Chlorhydrin aus Allylchlorid (da ich im Laboratorium eine ganze Reihe von verschiedenen Präparaten hatte, machte ich, um vor Verwechslung geschützt zu sein, eine Bestimmung der

---

[1]) Loc. cit. S. 430.

alkalischen Zersetzungsgeschwindigkeit: Gef. 13·8 nach 4 Min. und 13·25 nach 8 Min.) von Chlorgehalt 37·24% wurden mit geschmolzenem Kaliumazetat behandelt. Von dem Produkte destillierten 42 über 170°. Siedepunkt des Azetins 175—185° (Rohprodukt).

2. Diese wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit genau getrocknetem Chlorwasserstoff gesättigt, 3 Stunden (ich habe „quelques heures" zu 3 Stunden geschätzt) verschlossen im Wasserbad erwärmt, und dann von neuem in gleicher Weise behandelt. Das Öl wurde in Wasser gegossen, wie oben für die Chlorhydrine beschrieben, gereinigt, getrocknet und destilliert, wobei zwischen 135—153° 31·5 g eines wasserhellen Öls vom aromatischen Geruche übergingen, offenbar ein Gemisch von Chlorhydrin und Chlorazetin. Für das Chlorazetin gibt Henry 152 bis 153° an, aber aus seiner Beschreibung ist nicht klar zu ersehen, ob er selbst direkt ein von Chlorhydrin freies Rohprodukt erhalten hat, welches jedoch für die ganze Synthese von fundamentaler Wichtigkeit ist. Denn wenn dies nicht der Fall, ist damit die Eindeutigkeit der Methode verschwunden, und die einzige Möglichkeit, diese zu retten, wäre die Annahme, dass der Chlorwasserstoff immer zuerst die freie Hydroxylgruppe esterifiziert, ehe der Azetylrest abgespalten wird!

Der Chlorgehalt des Produktes wurde zu 28·18% gefunden, woraus man 20% Chlorhydrin und 80% Chlorazetin berechnet.

3. Ich habe mich nicht der sicher sehr mühsamen Arbeit unterzogen, durch Destillation das reine Chlorazetin darzustellen zu untersuchen, sondern das angegebene Produkt direkt in Chlorhydrin überführt. Denn durch Untersuchung des schliesslich entstehenden Chlorhydrins wäre ja am besten entschieden, inwieweit die im erwähnten Gemische vorhandenen Substanzen — Chlorhydrin und Chlorazetin — in bezug auf Chlor dieselbe oder die entgegengesetzte Stellung hatten. Denn von der Konstitution des Chlorazetins konnte man, wie die Verhältnisse sich hier gestaltet hatten, keinen Schluss ziehen. Durch Kochen mit trocknem Methylalkohol wurde der Azetylrest abgespalten. Nach dem Abdestillieren des Alkohols blieben etwa 18 g bei 125—133° siedender Körper, aus welchem die mittlere Fraktion 127·5—128° isoliert wurde.

Analyse: I 0·1799 g gaben 0·2504 g Kohlensäure und 0·1192 g Wasser,
II 0·1498 g verbrauchten 15·65 ccm 0·1004-norm. Silbernitrat,
III 0·1338 „ „ 14·03 „ 0·1004- „ „ .

	C	*H*	*Cl*
Gef.	37·96%	7·41%	(I) 37·19; (II) 37·33%
Ber.	38·08 „	7·46 „	37·52%

Zersetzungsgeschwindigkeit in Tabelle 24 und 25.

Tabelle 24.

$V = 69{\cdot}90$ ccm; $a = b = 0{\cdot}01473$.

t	x	c	$\frac{100x}{a}$
2	0·00403	12·79	28
4	0·00628	12·61	43
10	0·00955	12·51	65
25	0·01196	11·72	81

Tabelle 25.

$V = 69{\cdot}97$ ccm; $a = b = 0{\cdot}01483$.

t	x	c	$\frac{100x}{a}$
1·5	0·00334	13·09	23
3·5	0·00580	12·37	39
9	0·00919	12·21	62
25	0·01205	11·70	81

Die Zersetzungsgeschwindigkeit mit nur wenigen Prozenten von derjenigen des reinen α-Chlorhydrins ab, und ich kann nach den oben gewonnenen Resultaten nur schliessen, dass das hier gewonnene Präparat auch der Hauptsache nach aus α-Propylenchlorhydrin besteht. Ich will deswegen nicht bezweifeln, dass Henry einen Körper, der sich in den angegebenen Hinsichten von der reinen α-Isomeren verschieden verhielt, erhalten hat, muss es aber als ziemlich sicher halten, dass man mit der hier angegebenen Methode — auch nach gebührenden Änderungen — nur zu Gemischen gelangen und um so weniger die reine β-Verbindung erhalten kann. Es scheint mir der erstaunende Unterschied der Resultate geradezu unerklärlich. Von meiner Seite kann keine Verwechslung stattgefunden haben aus dem Grunde nur, dass ich kein anderes Präparat mit der angegebenen Zersetzungsgeschwindigkeit dargestellt habe.

Nicht nur bei der zweiten der oben angeführten Operationen können Umlagerungen eintreten, Henry hat sogar selbst durch eine Angabe gezeigt, dass auch nicht die erste von dieser rein verläuft. Er erhielt nämlich als Überprodukt bei der Umsetzung von Chlorhydrin mit dem Azetat Propylenoxyd, und es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Umsetzung in zwei Stufen für sich geht, von welcher die erste die Oxydbildung, die zweite die Anlagerung von Essigsäure an das Oxyd ist. Ein solcher Verlauf bei derartigen Umsetzungen mit Chlorhydrinen wurde schon von mehreren Seiten angenommen, so z. B. von E. Abderhalden und E. Eichwald[1]) u. a. Daher, dass sie bei Umsetzungen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 48, 113 (1915).

zwischen aktiven Bromhydrinen und Silber- oder Alkalisalzen der Fettsäuren schon bei gewöhnlicher Temperatur stets zu inaktiven Körpern kamen. Sie hielten auch solche Umsetzungen — vor allem bei erhöhter Temperatur — zu Konstitutionsschlüssen zweifelhaft. Ähnliches findet auf Grund seiner Studien über Glyzerinphosphorsäuren O. Bailly[1]).

Bemerkung: Es ist interessant zu beobachten, dass trotz dieses Abderhalden und Eichwald jedoch Konstitutionsschlüsse auf Reaktionen gründen, deren Verlauf in nur einer Richtung nicht sicher bewiesen zu sein scheint. Ich denke hierbei vor allem an die Addition von Ammoniak an Glyzeringlyzid, welche zu 1-Aminoglyzerin führen soll.

8. Allgemeines über die Bildung von Propylen- und Glyzerinchlorhydrinen (Zusammenfassung).

Um das Mengenverhältnis zwischen den Isomeren in einem Gemisch nach der hiesigen Methode bestimmen zu können, muss man ja die Geschwindigkeitskoeffizienten der beiden Verbindungen kennen. Da es nicht möglich war, weder β-Propylenchlorhydrin noch β-Glyzerinmonochlorhydrin rein darzustellen, habe ich rechnerisch die Konstanten derselben zu schätzen versucht, um das vorliegende Material für den genannten Zweck verwerten zu können. Es liegt in der Natur der Sache, dass die Resultate nur sehr approximativ werden. Sie sollen vor allem als Übersicht dienen.

Für die Verbindung $CH_3.CHCl.CH_2OH$ erhielt ich in Tabelle 5 und 6 als Schlusswerte des Koeffizienten 1·59 und 1·62. Man macht keinen sehr grossen Fehler, wenn man den Koeffizienten von der Grössenordnung 1 (wahrscheinlich zu hoch!) annimmt.

Führt man für das entsprechende Glyzerinderivat die gleiche Berechnung aus (Tabelle 18 und 19 der vorigen Mitteilung), resultiert in Tabelle 18 von $t = 30·2$ bis 110 Min. $C = 0·92$, in Tabelle 19 von $t = 36$ bis 106 Min. $c = 0·94$, was ja als eine gute Übereinstimmung bezeichnet werden muss[2]). Einerseits sind diese Werte durch das Vorhandensein einer gewissen Menge noch unzersetzter α-Verbindung zu hoch (vom Beginn etwa $^2/_3$ α- und $^1/_3$ β-), andererseits machen sich beim Ende der Reaktion Verunreinigungen mehr geltend[3]), ich setzte daher $C = 0·9$. Da die Koeffizienten für die α-Verbindungen etwa zehnmal

[1]) Ann. Chim. Phys. [9] 6, 96 (1916).

[2]) Das Präparat in Tabelle 18 war jedoch nicht unklanderlich!

[3]) Man muss sich auch erinnern, dass die Reaktion umkehrbar ist, was ja die Verhältnisse noch mehr kompliziert.

grösser sein sollten, ist die **absolute** Grösse der gesuchten β-Konstanten von keinem grossen Belang für die nachfolgenden Berechnungen.

Durch Extrapolieren zu $t = 0$ (C_0) für die Geschwindigkeitskoeffizienten der Gemische, kommt man dann (C_0 für α-Glyzerinmonochlorhydrin $= 12{\cdot}0$, für α-Propylenchlorhydrin $= 14{\cdot}3$) für diese zu folgenden Zusammensetzungen. P_α = Prozentgehalt von α-, P_β von β-Verbindung (zu ganzen Fünfzahlen abgerundet).

A. Propylenchlorhydrine.

1. Aus Glykol. a) Mit Schwefelchlorür: $C_0 = 11{\cdot}5$; $P_\alpha = 80$; $P_\beta = 20$.
   b) „ Chlorwasserstoff bei 140°: $C_0 = 10{\cdot}5$; $P_\alpha = 70$; $P_\beta = 30$.
   Mit Chlorwasserstoff bei 100° (Evans): $C_0 = 5{\cdot}2$[1]; $P_\alpha = 30$; $P_\beta = 70$[2])!
2. Aus Propylenoxyd (Synthese I): $C_0 = 12{\cdot}7$; $P_\alpha = 90$; $P_\beta = 10$.
3. „ Propylen: C_0 konnte nicht geschätzt werden. Die Zusammensetzung etwa wie in 2.
4. „β"-Propylenchlorhydrin nach Henrys Methode: $C_0 = 13{\cdot}3$; $P_\alpha = 90$; $P_\beta = 10$.

B. Glyzerinmonochlorhydrine.

1. Aus Glyzerin. Sehr wechselnde Zusammensetzung: von $C_0 = 9{\cdot}0$ (Handelsprodukt), welches $P_\alpha = 75$, $P_\beta = 25$ gibt, bis Produkte, deren Zersetzungsprodukte sich denjenigen der reinen α-Verbindung nähern (nach neuen, noch nicht veröffentlichten Versuchen).
2. Aus Glyzeringlyzid: $C_0 = 10{\cdot}8$; $P_\alpha = 90$; $P_\beta = 10$.
3. „ Allylalkohol: $C_0 = 8{\cdot}6$; $P_\alpha = 70$; $P_\beta = 30$.

C. Glyzerindichlorhydrine: Zersetzungsgeschwindigkeit des α_1-α_1-Dichlorhydrins 78 (als Mittel bei $a = b = 0{\cdot}0065$), des α-β-Dichlorhydrins 0·50.

1. Aus Glyzerin (Präparat des Handels): C (Mittel bei $a = b = 0{\cdot}0076$) $= 69$, was etwa 90% α-Verbindung entspricht. Vergleiche jedoch die Bemerkungen zu diesem Präparate!
2. Aus Epichlorhydrin: $C = 78$. Reine α-Verbindung.
3. „ Allylchlorid: $C_0 = 25$; $P_\alpha = 30$; $P_\beta = 70$.

Aus diesem Material lassen sich nur wenige Gesetzmässigkeiten ableiten. Man bemerkt jedoch einen gewissen Gegensatz im Verhalten des

---

[1]) Bei 25·0° (ber.).

[2]) Sein Versuch soll, sobald neues Material zu Verfügung steht, wiederholt werden.

Chlorwasserstoffs gegenüber demjenigen des Hypochlorits. Schon frühzeitig fand man auch, dass während die Addition von Chlorwasserstoff an ungesättigte Verbindungen (oder dgl.) nach gewissen allgemeinen Regeln betreffs der Stellung des Chlors verlief, solche nicht für das Hypochlorit aufgestellt werden konnten. Ich habe keinen Anlass, hier näher auf dieses Thema einzugehen.

Eine andere, jedenfalls scheinbare Gesetzmässigkeit kommt zum Vorschein durch Anwendung der von Michael[1]) formulierten Regel, nach welcher ein direktes Verhältnis existieren soll zwischen den relativen Mengen der (aus ungesättigten Verbindungen) gebildeten Additionsprodukte und der Leichtigkeit der Zurückführung in das Urprodukt. Bezieht man diese Regel hier auf die Oxyde und ihre Anlagerung, resp. Abspaltung von Chlorwasserstoff, erhält man eine erstaunenswert gute Übereinstimmung. Bei den Propylen- und Glyzerinmonochlorhydrinen, wo in beiden Fällen das Verhältnis der Zersetzungsgeschwindigkeiten etwa 10:1 war, bildete sich auch etwa zehnmal mehr von der Isomeren mit dem grössten Koeffizienten. Bei den Glyzerindichlorhydrinen — Verhältnis der Konstanten 150:1 — konnte die Anwesenheit der kleineren Geschwindigkeit entsprechenden Isomeren gar nicht im Gemisch entdeckt werden! Bei Glyzidsäuren scheint diese Gesetzmässigkeit nicht vorhanden zu sein[2]); es ist aber nichts Neues, dass Säuren in ähnlichen Fällen eine Ausnahmestellung einnehmen.

Meine nächste Aufgabe bei diesen Untersuchungen wird der Versuch sein, eine Methode für die Darstellung der β-Chlorhydrine auszuarbeiten. Auch dürfte ich auf einige Brom- resp. Jodhydrine meine Aufmerksamkeit richten, da diese für präparative Zwecke mehr verwendbar sind.

Zum Schluss will ich Herrn Phil. Mag. E. Samuelsson meinen herzlichen Dank sagen für seine freundliche Unterstützung bei einigen Analysen und Kontrollrechnungen.

[1]) Journ. f. prakt. Chemie, loc. cit. S. 291.
[2]) Diss., Lund 1914, loc. cit.

Lund, Med.-Chem. Laboratorium der Universität.
Juni 1917.

Über den Begriff des chemischen Elements.

(Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von R. Wegscheider.)

Von

Fritz Paneth.

(Eingegangen am 30. 5. 18.)

Zu den Einwänden, die R. Wegscheider[1]) gegen meine Arbeit „Über den Element- und Atombegriff in Chemie und Radiologie“[2]) erhebt und von denen ich durch das freundliche Entgegenkommen des Autors vor einigen Tagen aus einem Korrekturbogen Kenntnis nehmen durfte, möchte ich mir ein paar Bemerkungen gestatten, da sie mir grösstenteils auf einem Missverständnis aufgebaut zu sein scheinen.

Ich habe vorgeschlagen, Isotope nicht als verschiedene chemische Elemente, sondern als verschiedene Arten desselben chemischen Elements zu bezeichnen; Wegscheider polemisiert gegen die mir zugeschriebene Behauptung, man solle Stoffe, die sich in einigen Eigenschaften unterscheiden, als einen Stoff betrachten. Diese beiden Sätze sind nun aber durchaus nicht identisch. Ich bin zwar der Ansicht, dass z. B. Uranblei und Thorblei dasselbe chemische Element Blei sind, aber gewiss nicht, dass sie deswegen derselbe Stoff sind; man kann doch auch etwa Eichenholz und Lindenholz als Arten desselben Materials Holz bezeichnen, ohne sie darum für einen und denselben Stoff zu halten. Dass Isotope derselbe Stoff sind, habe ich nicht nur nirgends behauptet, sondern an einer Stelle[3]) sogar ausdrücklich das Gegenteil gesagt. Ebensowenig trifft es daher zu, dass ich „einen Stoff nur dann als zusammengesetzt betrachte, wenn er sich in zwei oder mehrere zerlegen lässt“; ich betrachte natürlich ein Gemisch von Isotopen trotz der chemischen Unzerlegbarkeit als einen zusammengesetzten Stoff, wie ja schon aus der von mir hierfür vorgeschlagenen Bezeichnung „Mischelement“ hervorgeht. Auch möchte ich gewiss nicht, wie Wegscheider anzunehmen scheint, den Chemiker verhindern, die Bestandteile eines

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 741 (1918).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 171 (1916).

[3]) Loc. cit. S. 190.

solchen Mischelementes festzustellen; nur glaube ich, dass dies recht wohl mit der Ausdrucksweise verträglich ist: Nachdem er — zunächst ohne sich um diese Frage zu kümmern — durch die gewöhnlichen qualitativ-chemischen Methoden bestimmt hat, aus welchen Elementen eine Analysenprobe besteht, möge er durch die Anwendung spezieller Verfahren, in erster Linie radioaktiver Messungen, untersuchen, welche Arten dieser Elemente vorliegen.

Die Substituierung des Wortes Stoff in Zusammenhängen, wo ich von chemischen Elementen gesprochen habe, findet sich bei Wegscheider noch an verschiedenen anderen Stellen. Völlig zutreffend hingegen ist seine Bemerkung, dass ich mich durch meine Elementdefinition von dem Begriff des Stoffes, genauer gesagt des reinen Stoffes, entferne; ich habe selbst ausdrücklich hervorgehoben, dass man gezwungen ist, „den Elementbegriff von der Thermodynamik loszulösen, wenn man ein experimentell feststellbares Kennzeichen für ihn besitzen will“[1]); darin liegt die Rechtfertigung für die neue Definition, und die Tatsache, dass sie sich von der alten unterscheidet, ist in Anbetracht der prinzipiellen Neuheit der Isotopie kein Gegenargument. Freilich bin ich nicht der Meinung, dass der Ausdruck Stoff in chemischen Schriften ohne weiteren Zusatz immer so viel wie reiner Stoff heissen muss. Sogar die beiden von Wegscheider eigens hierfür herangezogenen Lehrbücher verwenden das Wort auch in der allgemeineren Bedeutung, die, dem uralten philosophischen Begriffspaar Stoff-Form entstammend, heute unmöglich mehr zum Verschwinden gebracht werden kann. Es wäre ja auch höchst mühsam, wenn man — mit Wegscheider — z. B. Blei aus Pechblende nicht nur nicht als ein Element, sondern nicht einmal als einen Stoff bezeichnen dürfte. Für den chemisch und physikalisch unzerlegbaren, nur aus einer Art von Atomen bestehenden Stoff habe ich an Stelle des bisherigen „Element“ die schärfere Bezeichnung „Reinelement“ vorgeschlagen, mit der die Thermodynamik wohl genau so bequem operieren kann, wie vor Entdeckung der Isotopie mit dem Ausdruck chemisches Element. Das Reinelement ist ein Spezialfall des reinen Stoffes, während man zum Begriff des chemischen Elements direkt vom allgemeinen Begriff Stoff durch Einführung des Merkmals der chemischen Unzerlegbarkeit kommt. Ein Reinelement ist ein Stoff, dessen sämtliche Atome gleich sind, ein chemisches Element ein Stoff, dessen sämtliche Atome gleiche Kernladung haben[2]).

[1]) Loc. cit. S. 196.
[2]) Vgl. loc. cit. S. 194.

Es sei mir gestattet, zum Schluss auf die Notiz zu verweisen, die ich inzwischen über die Aufstellung einer „Elementtabelle und Atomtabelle“ in dieser Zeitschrift habe erscheinen lassen[1]) und die besser als ein näheres Eingehen auf die Wegscheiderschen Einwände zeigen dürfte, dass die von mir vorgeschlagene Begriffsbestimmung den Bedürfnissen der Chemiker vielleicht mehr entspricht, als Wegscheider annimmt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 677 (1918).

Prag, Labor. für anorg. und analyt. Chemie
der k. k. Deutschen Technischen Hochschule.
26. Mai 1918.

Das Gleichgewicht Fest-Flüssig-Gas in binären Mischkristallsystemen.

Zweite Mitteilung.

Von

H. R. Kruyt und W. D. Helderman.

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 4. 17.)

Einleitung.

In einer früheren Mitteilung hat der eine von uns[1]) das Dreiphasengleichgewicht Fest-Flüssig-Gas erörtert für den Fall, wo es sich um ein binäres System handelt, in dem völlige Mischbarkeit in sämtlichen Phasen möglich ist. Im Anschluss daran wurde damals das System *p*-Dichlorbenzol-*p*-Dibrombenzol untersucht. Diese Studien lieferten das Ergebnis, dass die Dreiphasenkurve in einem solchen System im allgemeinen einen andern Verlauf hat, als der früher gezeichnete[2]).

Die allgemeine Form zeigt, dass auf jener Kurve ein Druckmaximum vorkommt. In Fig. 1 ist eine kombinierte PT- und Tx-Projektion für das soeben genannte System gezeichnet, während in Fig. 2 die Raumfigur auf P, T, x-Koordinaten für diesen Typus angegeben ist.

Es dürfte überflüssig sein, diese Figur näher zu besprechen. Ihre Bedeutung ergibt sich ohne weiteres für einen jeden, dem die normale Figur aus Bakhuis Roozebooms „Heterogene Gleichgewichte"[3]) geläufig ist. Sie unterscheidet sich von der Figur, die oben erwähnt wurde[4]), durch die eigentümlich gebogene Form des Dreiphasengebietes. Dieses ist in Fig. 2 leicht wieder zu erkennen durch die eingezeichneten Linien, welche bei den betreffenden Temperaturen die Punkte der koexistierenden Phasen verbinden. Zur ferneren Verdeutlichung sind die Kurven,

---

[1]) H. R. Kruyt, Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 657 (1912). Vgl. Verslagen Kon. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam **18**, 542 (1909) und **19**, 32 (1910).

[2]) H. W. Bakhuis Roozeboom, Archives Néerlandaises [2] **5**, 360 (1900).

[3]) 2. Heft, S. 103 ff. (Braunschweig 1904).

[4]) Loc. cit. Fussnote 2. Die Figur ist auch reproduziert bei H. R. Kruyt, Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 657 (1912), Fig. 1.

welche sich auf Dampfphasen beziehen, mittels Punkt-Strichlinien hervorgehoben, und hat man die Px-Durchschnitte bei einigen Temperaturen gezeichnet und die Tx-Schmelzkurve in der oberen Fläche der Figur angegeben für den Druck, auf welchen diese Fläche sich bezieht.

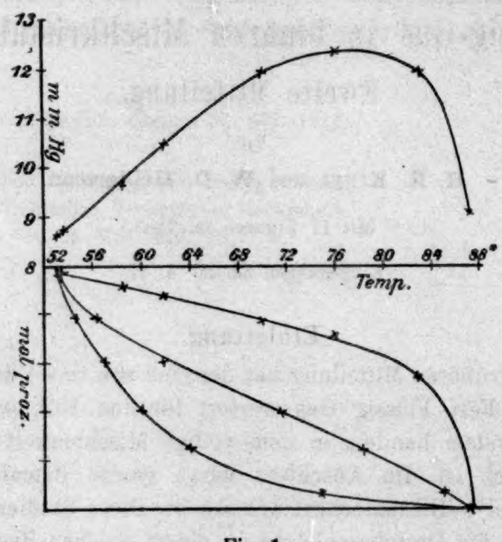


Fig. 1.

Das System Br-J.

Da die frühere Untersuchung ergeben hatte, dass diese Figur tatsächlich das normale Zustandsdiagramm ist für ein System mit kontinuierlicher Mischkristallreihe ohne Minimum und Maximum, so war eine eigentümliche Konfiguration für das System Brom-Jod[1]) zu erwarten, in welchem wahrscheinlich eine Verbindung *JBr* auftritt. Man hat aber dieser Verbindung die Eigenschaft zuzuschreiben, auch im festen Zustande kontinuierlich mischbar zu sein mit ihren Dissoziationsprodukten, dem *Br* und *J*.

Es hat ja das Schmelzdiagramm eine Form (vgl. die untere Hälfte der Fig. 4), die zweimal diejenige eines Systems ist, wie es soeben genannt wurde, so dass die Kombinationen *Br*-*JBr*, bzw. *JBr*-*J* jedesmal damit vergleichbar sind. Man darf somit erwarten, dass das Verhalten dieses Systems sich beschreiben lässt mittels einer Raumfigur, die eine Verdoppelung unserer Fig. 2 darstellt.

---

[1]) P. C. E. Meerum Terwogt, Dissertation Amsterdam 1904. Zeitschr. f. anorg. Chemie 47, 203 (1905).

Hierzu ist indes zu bemerken, dass die Verdoppelung keine vollständige ist, da das Gemisch von 50 Atomprozenten *Br* und 50 Atomprozenten *J* keinen scharfen Schmelzpunkt aufweist, sondern ein Schmelztrajekt von ca. 1° hat. In dem Schmelzdiagramm tritt bloss eine

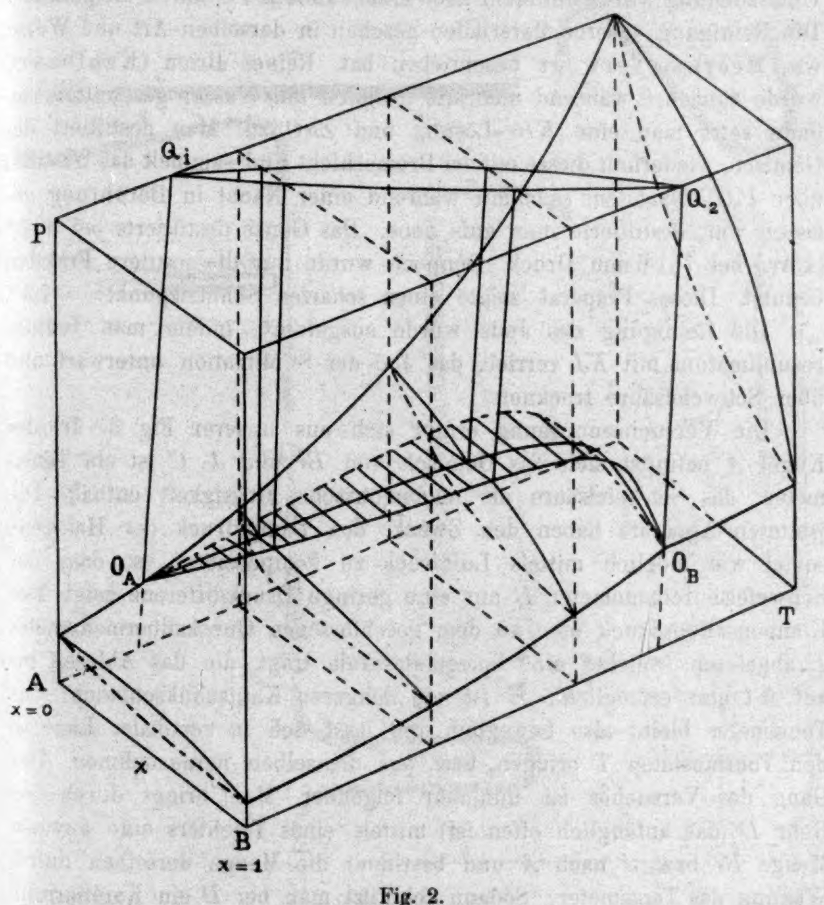


Fig. 2.

Einschnürung auf in der Nähe des Konzentrationspunktes $x = 0{\cdot}50$. Das nämliche gilt für das Gleichgewicht L-G. Da somit bei jener Konzentration eine Diskontinuität nicht eintritt, werden die beiden halben Raumfiguren kontinuierlich ineinander übergehen.

Jedes der beiden halben Diagramme wird somit in bezug auf den Dreiphasendruck GLS ein Maximum aufweisen; zwischen diesen beiden Maximis ist also ein Minimum zu erwarten.

Das Versuchsverfahren.

Bereits vor einigen Jahren hatte der eine von uns eine Experimentaluntersuchung über den Dreiphasendruck *GLS* im System *Br-J* angefangen; durch äussere Verhältnisse wurde dieselbe unterbrochen. Die Untersuchung wurde nunmehr nach einem andern Verfahren fortgesetzt[1]). Die Reinigung unserer Materialien geschah in derselben Art und Weise, wie Meerum Terwogt beschrieben hat. Reines Brom (Kahlbaum) wurde zunächst während mehrerer Stunden mit Wasser geschüttelt, sodann setzt man eine *KBr*-Lösung und *ZnO* zu. Man destilliert das Gemisch, wiederholt dieses mit der Bromschicht und sammelt das Destillat über P_2O_5. Nachdem es damit während einer Nacht in Berührung gelassen war, destillierte man aufs neue. Das Ganze destillierte bei 58·3° (korr.) bei 751·6 mm Druck. Dennoch wurde nur die mittlere Fraktion benutzt. Dieses Präparat zeigte einen scharfen Schmelzpunkt: — 7·4°.

Die Reinigung des Jods wurde ausgeführt, indem man Jodium resublimatum mit *KJ* verrieb, das Jod der Sublimation unterwarf und über Schwefelsäure trocknete.

Die Versuchsanordnung ergibt sich aus unserer Fig. 3. In der Kugel *A* befindet sich das Gemisch von *Br* und *J*. *C* ist ein Tensimeter, das Schwefelsäure als manometrische Flüssigkeit enthält. Die weiteren Apparate haben den Zweck, den Dampfdruck der Halogene soviel wie möglich mittels Luftdruck zu kompensieren, so dass das Schwefelsäuremanometer *B* nur eine geringe Druckdifferenz zeigt. Der Kompensationsdruck wird an dem geschlossenen Quecksilbermanometer *L* abgelesen, welches eine Spiegelglasskala trägt, die das Ablesen bis auf 0·1 mm ermöglicht. *E* ist ein längerer Kautschukschlauch; das Tensimeter bleibt also beweglich und lässt sich in vertikaler Lage in den Thermostaten *T* bringen, bzw. aus demselben herausnehmen. Der Gang des Versuches ist nunmehr folgender. Man bringt durch das Rohr *D* (das anfänglich offen ist) mittels eines Trichters eine gewisse Menge *Br* bzw. *J* nach *A* und bestimmt die Menge derselben durch Wägung des Tensimeters. Sodann schmilzt man bei *D* ein Kapillarrohr an und erwärmt *A* bis das Gemisch teilweise oder fast völlig geschmolzen

---

[1]) 1912 wurde ein Jacksonsches Glasfedermanometer benutzt. Es wurde nur eine vorläufige Messung mit dem Gemisch, das die Zusammensetzung *JBr* hatte, bei 40·6° ausgeführt. Gefunden wurde als Dreiphasendruck 47·6 mm *Hg*. Bei der nunmehr zu beschreibenden Untersuchung wurde in zwei unabhängigen Bestimmungen bei 40·4° ein Druck von 48·2 mm gefunden. Da dieser Druck zwischen 40·4 und 40·6° tatsächlich abnimmt (vgl. S. 95 und Fig. 4), ist die Übereinstimmung sehr befriedigend.

ist. Die Kugel des Tensimeters wird langsam auf — 79° gekühlt (in dem **Weinhold-Dewarschen** Gefäss *N*). Dann stellte man das Tensi-

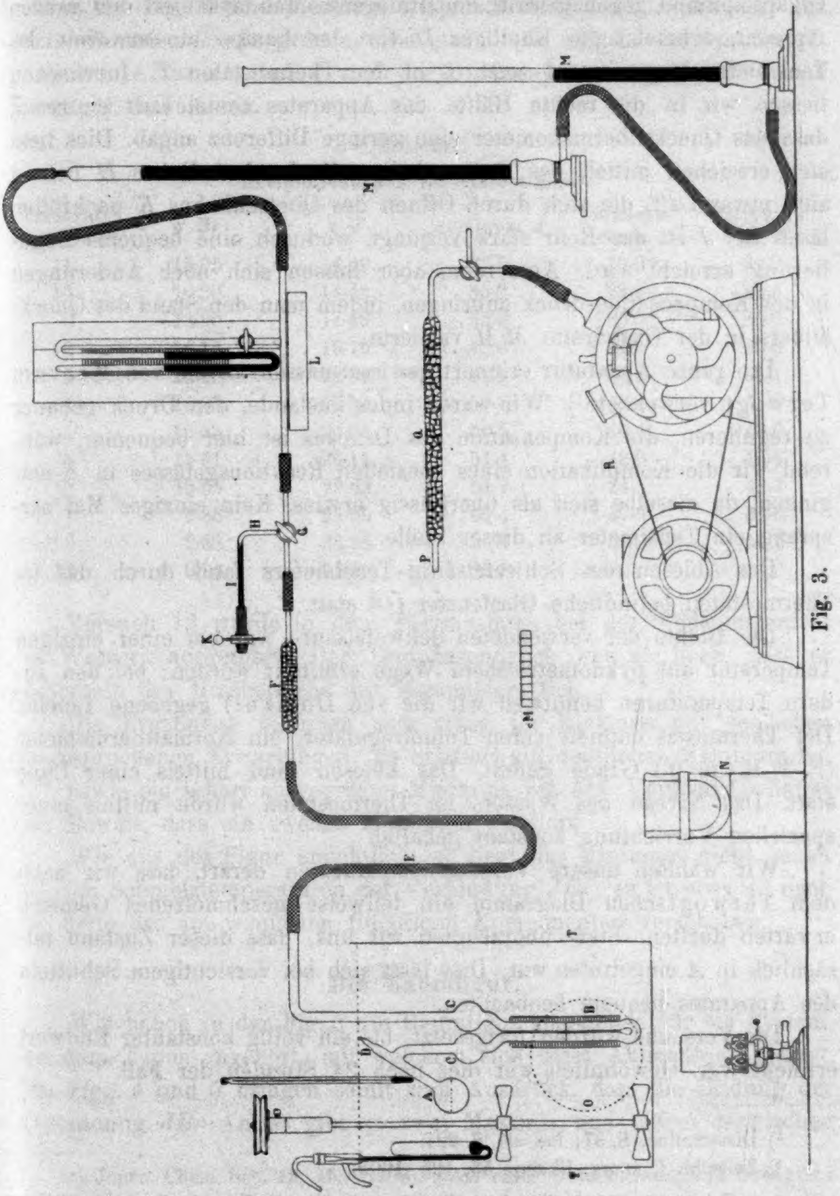


Fig. 3.

meter in horizontaler Lage auf, so dass die Schwefelsäure sich über die beiden Kugeln *CC* verteilte. Der Dampf der Halogene wird mittels

einer Wasserstrahlluftpumpe entfernt, sodann das Kapillarrohr bei *D* mit *F* in Verbindung gebracht. Ein längeres Kalkrohr *Q* schützt die Ölkapselpumpe gegen Eintritt der Halogene. Man evakuiert den ganzen Apparat, schmelzt die Kapillare *D* vor der Lampe ab, erwärmt das Tensimeter langsam und setzt es in den Thermostaten *T*. Inzwischen liessen wir in die rechte Hälfte des Apparates soviel Luft eintreten, dass das Quecksilbermanometer eine geringe Differenz angab. Dies liess sich erreichen mittels des Dreiweghahns *G*. In dem Rohre *H* befand sich etwas Luft, die sich durch Öffnen des Quetschhahns *K* nachfüllen lässt. Bei *J* ist das Rohr stark verjüngt, wodurch eine bequeme Regulierung erreicht wird. Ausserdem aber liessen sich noch Änderungen in den Kompensationsdruck anbringen, indem man den Stand des Quecksilbers in der Gasbürette *MM* variierte.

Die ganze Apparatur erinnert gewissermassen an die von Meerum Terwogt verwendete[1]). Wir waren indes imstande, den Druck genauer zu regulieren, die Kompensation des Druckes ist hier bequemer, während wir die Komplikation eines speziellen Reaktionsgefässes in *A* umgingen, da dieselbe sich als überflüssig erwies. Kein einziges Mal zersprang ein Tensimeter an dieser Stelle.

Das Ablesen des Schwefelsäure-Tensimeters fand durch das im Thermostaten befindliche Glasfenster (*O*) statt.

Die Dichte der verwendeten Schwefelsäure war bei einer einzigen Temperatur auf pyknometrischem Wege ermittelt worden; bei den andern Temperaturen benutzten wir die von Domke[2]) gegebene Tabelle. Der Thermostat enthielt einen Toluolregulator, ein Normalthermometer (P. T. R.) in 0·1 Grade geteilt. Das Ablesen fand mittels einer Lupe statt. Das Niveau des Wassers im Thermostaten wurde mittels einer speziellen Vorrichtung konstant gehalten.

Wir wählten unsere Versuchstemperaturen derart, dass wir nach dem Terwogtschen Diagramm ein teilweise geschmolzenes Gemisch erwarten durften. Stets überzeugten wir uns, dass dieser Zustand tatsächlich in *A* eingetreten war. Dies lässt sich bei vorsichtigem Schütteln des Apparates bequem beobachten.

Die Versuche wurden fortgesetzt, bis ein völlig konstanter Endwert erreicht war. Gewöhnlich war dies nach 24 Stunden der Fall.

[1]) Dissertation, S. 37; loc. cit. S. 221.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 53, 125 (1905).

Die Ergebnisse.

In nachstehender Tabelle sind die Versuchsergebnisse zusammengefasst. In Fig. 4 sind dieselben graphisch dargestellt, kombiniert mit dem bekannten Tx-Diagramm. Die gleichfalls eingezeichneten Tripelpunktdrucke für *Br* und *J* sind der Untersuchung von Ramsay und Young[1]) entnommen.

Tabelle.

Dreiphasendruck im System Br-J.

Versuchsnummer	g *Br*	g *J*	Atomproz. *J*	Versuchstemp.	Druck in mm *Hg*
11	18·95	14·49	32·5	19·0°	83·0
10	16·20	14·49	35·9	23·0	85·8
9	16·20	14·49	35·9	25·0	85·0
2	16·15	19·79	43·6	31·0	79·5
6	15·88	22·52	47·1	36·0	64·1
4	16·25	25·90	50·1	40·4	48·2
1	15·33	24·94	50·5	40·4	48·2
5	15·61	26·11	51·4	42·0	45·4
3	15·55	29·82	54·7	44·3	42·7
7	9·88	23·95	60·4	47·9	54·6
8	9·88	23·95	60·4	50·0	56·7
12	0·93	19·90	92·9	100	$>$ 200

Versuch 12 wurde in dem Thermostaten bei der Siedetemperatur des Wassers ausgeführt. Der Dreiphasendruck war so hoch, dass er ausserhalb des Messbereichs des Manometers fiel.

Die Ergebnisse befinden sich völlig im Einklang mit den oben ausgesprochenen Erwartungen. Es existiert ein deutliches Maximum bei 23°, sowie ein scharf ausgeprägtes Minimum bei 44°. Versuch 12 liefert den Beweis, dass ein zweites Maximum existiert.

Wie aus der Figur ersichtlich ist, liegt das Minimum nicht genau bei den Schmelztemperaturen der Verbindung *JBr*; es ist etwa 4° nach der Seite des am wenigsten flüchtigen Komponenten verschoben.

Die Raumfigur.

Wir haben in der Fig. 5 die Raumfigur angegeben für ein System, das dem Typus angehört, mit welchem sich diese Abhandlung befasst. Die Figg. 4 und 5 bringen somit zum Ausdruck, dass die Bildung der Verbindung *JBr* Anlass gibt zu zwei Maximis und einem dazwischen

[1]) Journ. Chem. Soc. **49**, 453 (1886). Nach einer Untersuchung von Stelzner und Niederschulte, Verhandl. phys. Gesellsch. **7**, 159 (1905) wäre der Tripelpunkt des Jods einige Millimeter höher.

gelegenen Minimum auf der Dreiphasenkurve. Existiert diese Verbindung nicht, so würde nur ein einziges Maximum auftreten (Fig. 2). Die Form der Dreiphasenkurve liefert somit ein neues Hilfsmittel zur Aufdeckung der Existenz einer Verbindung in einer Mischkristallreihe. Man beachte, dass eine Einschnürung der Schmelzkurve sich nur dann

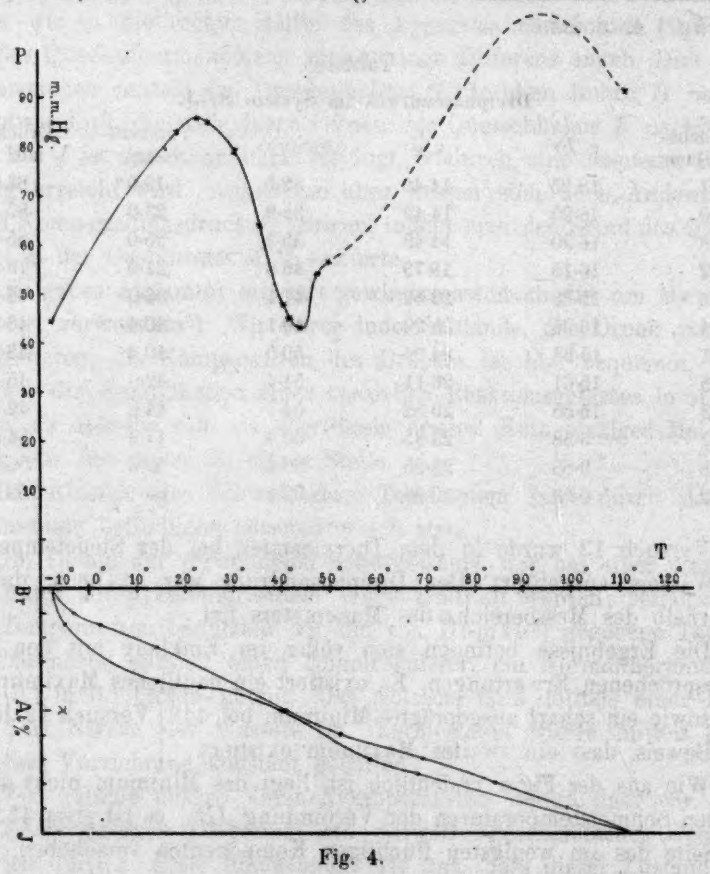


Fig. 4.

nachweisen lässt, wenn der Liquidus- und Solidusast genügend auseinander liegen, so dass ihre Lage sich experimentell genau feststellen lässt.

Dieses neue Kriterium ist deshalb um so willkommener, weil ein anderes Hilfsmittel sich gerade in dieser Art von Systemen nicht verwenden lässt. Wir meinen die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens, des Temperaturkoeffizienten desselben, des Fliessdrucks, der Härte usw., eine Methodik, die z. B. in dem System *Mg-Cd* zu so schönen Ergebnissen geführt hat[1]). Für dieses System ist das Kri-

[1]) Vgl. Urasoff, Zeitschr. f. anorg. Chemie 73, 31 (1912).

terium der Dreiphasendrucke ungeeignet, infolge des geringen Wertes, den diese Grösse hier aufweist.

Die Feststellung des Dreiphasendruckes in Mischkristallsystemen ist somit imstande, neue Gesichtspunkte zu liefern für solche Systeme,

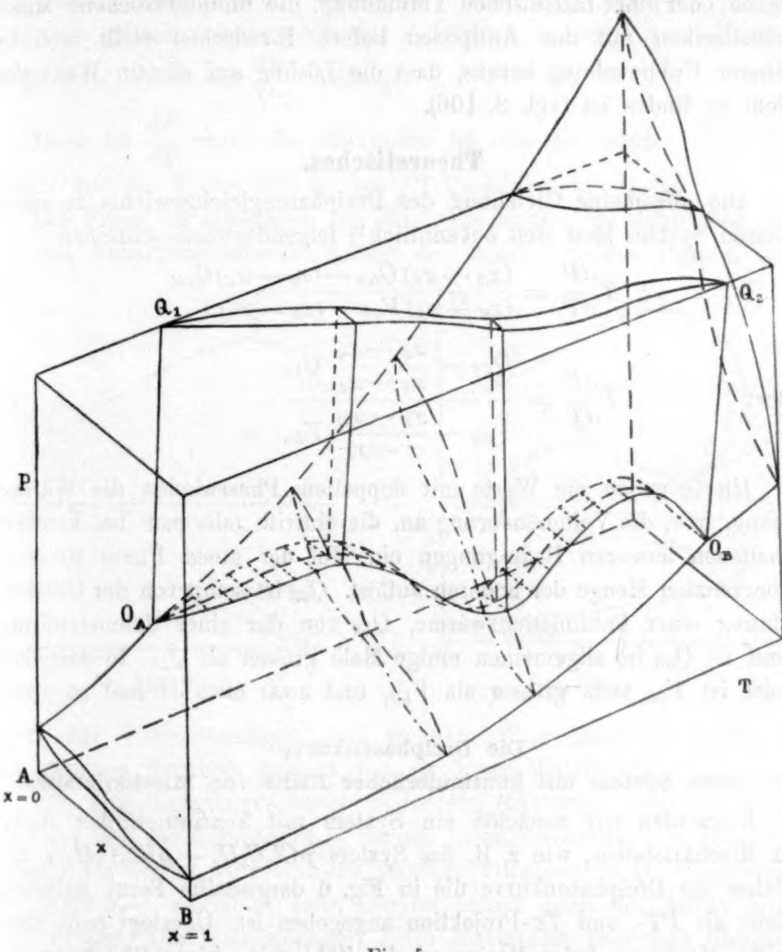


Fig. 5.

in denen man bisher auf das Fehlen von Verbindungen geschlossen hat, in andern Fällen kann sie zu einer Entscheidung führen. Man könnte hierbei denken an den Unterschied, der bei optischen Antipoden zwischen pseudorazemischen Mischkristallen und razemischen Verbindungen existiert. Falls z. B. in dem System, aus *d*- und *l*-Karvoxim[1])

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 33, 453 (1900).

bestehend, der Dreiphasendruck sich bestimmen liesse, so könnte man glauben, dass es im Zusammenhang mit obigem möglich sein würde, eine Entscheidung zu treffen in der vielumstrittenen Frage, ob wir dort ohne weiteres einem Maximum in einer Mischkristallreihe gegenüberstehen oder einer razemischen Verbindung, die ununterbrochene Mischkristallreihen mit den Antipoden liefert. Inzwischen stellt sich bei näherer Untersuchung heraus, dass die Lösung auf diesem Wege dort nicht zu finden ist (vgl. S. 106).

Theoretisches.

Die allgemeine Gleichung des Dreiphasengleichgewichts in einem binären System lässt sich bekanntlich[1]) folgenderweise schreiben:

$$T\frac{dP}{dT} = \frac{(x_S - x_L)\,Q_{GS} - (x_S - x_G)\,Q_{LS}}{(x_S - x_L)\,V_{GS} - (x_S - x_G)\,V_{LS}} \tag{1}$$

oder:

$$T\frac{dP}{dT} = \frac{Q_{GS} - \dfrac{x_S - x_G}{x_S - x_L}\,Q_{LS}}{V_{GS} - \dfrac{x_S - x_G}{x - x_L}\,V_{LS}}. \tag{2}$$

Hierin geben die Werte mit doppeltem Phasenindex die Wärmetönung, bzw. die Volumänderung an, die eintritt, falls man bei konstant gehaltenen äusseren Bedingungen ein Mol der einen Phase in einer unbegrenzten Menge der anderen auflöst. Q_{GS} ist somit von der Grössenordnung einer Sublimationswärme, Q_{LS} von der einer Schmelzwärme. Somit ist Q_{GS} im allgemeinen einige Male grösser als Q_{LS}. In derselben Weise ist V_{GS} stets grösser als V_{LS}, und zwar etwa 10^4mal so gross.

Die Dreiphasenkurve in einem System mit kontinuierlicher Reihe von Mischkristallen.

Betrachten wir zunächst ein System mit kontinuierlicher Reihe von Mischkristallen, wie z. B. das System $pCl_2C_6H_4 - pBr_2C_6H_4$[2]), für welches die Dreiphasenkurve die in Fig. 6 dargestellte Form aufweist, welche als *PT*- und *Tx*-Projektion angegeben ist. Überlegt man, dass für ein Maximum (oder Minimum) der Zähler in obiger Gleichung (2) Null werden muss und dass die Bedingung hierfür ist:

$$\frac{x_S - x_G}{x_S - x_L} = \frac{Q_{GS}}{Q_{LS}}, \tag{3}$$

[1]) Vgl. z. B. van der Waals-Kohnstamm, Lehrbuch der Thermodynamik VI. S. 521 ff. (Leipzig 1912).

[2]) Vgl. Erste Mitteilung. Zeitschr. f. physik. Chemie 79, 657 (1912). In der damals gegebenen theoretischen Ableitung steckt ein Rechenfehler.

so ergibt sich ohne weiteres, wie die Formel den aufgefundenen Verlauf der Dreiphasenkurve beschreibt. Man ersieht ja aus der Tx-Projektion (Fig. 6), wie in O_A der Wert $x_S = x_L = x_G$; wie ferner von O_A ausgehend, beim Folgen der Dreiphasenkurve der Bruch $\frac{x_S - x_G}{x_S - x_L}$ allmählich grösser wird, womit die Möglichkeit vorliegt, dass derselbe bis zu dem Werte von $\frac{Q_{GS}}{Q_{LS}}$ ansteigt.

Dann ist $\frac{dP}{dT} = 0$, das Maximum ist erreicht; sodann wird $\frac{dP}{dT}$ negativ und die Kurve fällt in der PT-Projektion bis O_B[1]).

Die Frage, ob tatsächlich ein Maximum eintritt, ist somit abhängig von den Konzentrationsverhältnissen der koexistierenden Phasen und

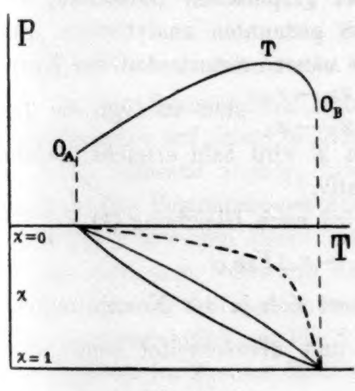


Fig. 6.

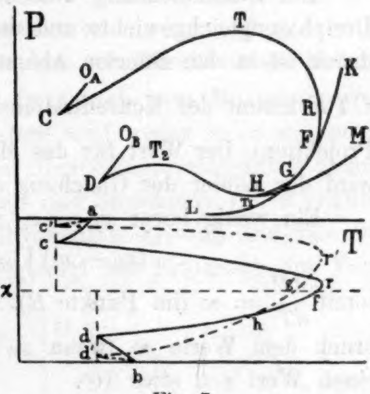


Fig. 7.

denen der Wärmetönungen. Auf anderem Wege sind wir früher zu dem gleichen Ergebnis gelangt (loc. cit. Erste Mitteilung).

Die Dreiphasenkurve weist weder ein Maximum noch ein Minimum auf, falls der Komponent A, der bei jeder Temperatur den grösseren Dampfdruck besitzt, eine höhere Tripelpunkttemperatur als B aufweist. Der Wert $x_S - x_L$ bleibt dann negativ, somit kann der Zähler nicht Null werden. Die Unmöglichkeit eines Maximums lässt sich übrigens auch direkt einsehen durch Betrachtung der Raumfigur für diesen Fall.

---

[1]) In dem System $pCl_2C_6H_4 - pBr_2C_6H_4$ liegt das Maximum bei etwa 76°. Berechnet man mittels einer Interpolation die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen bei jener Temperatur, so findet man in abgerundeten Zahlen:

$$x_S = 0{\cdot}94, \qquad x_L = 0{\cdot}76, \qquad x_G = 0{\cdot}27,$$

woraus sich ergibt: $$\frac{x_S - x_G}{x_S - x_L} = \frac{Q_{GS}}{Q_{LS}} = 3{\cdot}7.$$

Dies ist ein geringer Wert für dieses Verhältnis.

Die Dreiphasenkurve
eines Systems mit Verbindung, ohne Mischkristallbildung.

In Fig. 7 ist das Zustandsdiagramm (*PT* und *Tx*) angegeben für ein System, in welchem eine Verbindung auftritt[1]) und wo auf dem Schmelzast dieser Verbindung der Reihe nach die Fälle $x_S = x_L$; $x_S = x_G$; $x_L = x_G$ realisiert sind. In diesem Falle weist auch dieser Ast zwei Maxima auf, sowie ein Minimum, während ferner das Auftreten eines Punktes Beachtung verdient, wo $\frac{dP}{dT} = \infty$ ist, sowie der Maximum-Sublimationspunkt und der Minimum-Schmelzpunkt, in welchen Punkten die Kurven des quasi-unären Zweiphasengleichgewichts (Verbindung $+ L$) bzw. (Verbindung $+ G$) die Dreiphasenkurve tangieren.

Der Zusammenhang zwischen dieser graphischen Darstellung des Dreiphasengleichgewichts und dem S. 98 genannten analytischen Ausdruck ist in den zitierten Abhandlungen näher erörtert. Auf der Kurve CTF nimmt der Konzentrationsbruch $\frac{x_S - x_G}{x_S - x_L}$ stets zu (vgl. die *Tx*-Projektion). Der Wert für das Maximum *T* wird bald erreicht; sodann wird der Zähler der Gleichung (2) negativ.

Ein wenig bevor $x_S = x_L$ wird, wird nach Gleichung (1)

$$(x_S - x_L) V_{GS} = (x_S - x_G) V_{LS},$$

somit $\frac{dP}{dT} = \infty$ (im Punkte *R*). Es nähert sich ja der Konzentrationsbruch dem Werte ∞ (wenn $x_S = x_L$) und überschreitet somit auch einen Wert von etwa 10^4.

Der Zähler weist dann einen grossen negativen Wert auf, der Nenner ist von *R* an ebenfalls negativ, $\frac{dP}{dT}$ somit positiv. In *F* ist $x_L = x_S$, der Konzentrationsbruch in (2), der vor *F* sehr gross positiv ist, wird nach diesem Punkte sehr gross negativ. Dieser negative Wert nimmt ab und wird in *G* gleich Null, da in diesem Punkte $x_G = x_S$. Der Konzentrationsbruch nimmt nunmehr einen steigenden positiven Wert an, wird in *H* gleich 1, da in diesem Punkte $x_G = x_L$ und wird also bald wieder einen solchen Wert erhalten, dass

$$\frac{x_S - x_G}{x_S - x_L} = \frac{Q_{GS}}{Q_{LS}}. \tag{3}$$

[1]) Für die ausführliche Diskussion dieser Klasse von Dreiphasenkurven vergleiche man van der Waals-Kohnstamm loc. cit.; Bakhuis Roozeboom, Versl. Kon. Akad. van Wet. Amsterdam **14**, 374 (1905); Dissertation G. H. Leopold, Amsterdam 1906, Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 428; **66**, 359 (1909) und **71**, 59 (1910); A. Smits, Zeitsch. f. physik. Chemie **78**, 708 (1912).

Dann sind wir im Minimum T_1. Betrachtet man die Tx-Figur zwischen h und d, so ersieht man daraus ohne weiteres, dass, nachdem der G- und L-Ast sich gekreuzt haben in h, der Wert $x_S - x_G$ schneller (negativ) zunimmt als $x_S - x_L$; der Konzentrationsbruch bleibt also vorläufig ansteigend, aber in dd' ist die Differenz zwischen x_L und x_G gewöhnlich gering[1]), da beide sehr nahe zur B-Achse liegen. Somit ist der Wert des Konzentrationsbruches wieder geringer geworden. Dabei muss notwendigerweise wieder einmal der Gleichung (3) Genüge geleistet sein. Infolgedessen tritt das Maximum T_2 auf. Für das Eintreten des Minimums T_1 und des zweiten Maximums T_2 ist somit eine Kreuzung bei H, das Eintreten eines Minimumdruckes in den Px-Schnitten des Systems, erforderlich[2]).

Die Dreiphasenkurve in einem System, das sowohl Verbindungen wie Mischkristalle liefert.

In dem System Br-J treten nun zwar auch zwei Maxima, sowie ein Minimum auf, aber in diesem System wird weder $x_S = x_L$, noch $x_S = x_G$, während auch x_L niemals, bei irgendeiner Temperatur gleich x_G wird. Die Bestimmungen der Schmelz- und Siedekurve von Meerum Terwogt[3]) beweisen dieses. Nur die Differenzen $x_S - x_G$ und $x_S - x_L$ nähern sich dem Nullwerte und dies genügt zur Erklärung des Vorhandenseins der drei markanten Punkte. Dieses ist ersichtlich aus Fig. 8, die die Verhältnisse im System Br-J als PT- und Tx-Figur schematisch darstellt.

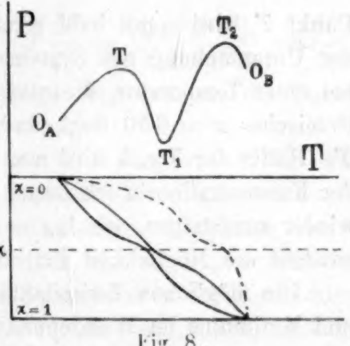


Fig. 8.

Gehen wir von O_A aus, so wird der Wert des Konzentrationsbruches $\frac{x_S - x_G}{x_S - x_L}$ wiederum zu Anfang zunehmen; sein Wert kann gleich $\frac{Q_{GS}}{Q_{LS}}$ werden, und infolgedessen tritt dann das Maximum T auf.

Da der Zähler in der Gleichung (2) von hier an negativ wird, fällt die Dreiphasenkurve. Ihr Abfall wird sehr stark sein, denn der Nenner des Konzentrationsbruches nimmt sehr

---

[1]) Viel geringer als Fig. 7 angibt.

[2]) Es ist inzwischen klar, dass dieses Verhältnis notwendig, aber nicht genügend ist. Es muss ja ausserdem vorbei H der Konzentrationsbruch, das Verhältnis zwischen den kalorischen Werten erhalten (siehe auch die oben zitierten Abhandlungen).

[3]) Dissertation, Amsterdam 1904. Auch Zeitschr. f. anorg. Chemie 47, 203 (1905).

stark ab. Es ist ja bei etwa $x = 0{\cdot}5$ die Einschnürung der Schmelzkurve eine sehr ausgeprägte. Dennoch lässt sich leicht einsehen, dass der Nenner des zweiten Gliedes der Gleichung (2) nicht Null werden wird, da in diesem Falle der Konzentrationsbruch den Wert 10000 annehmen müsste.

Inzwischen nimmt nicht nur der Nenner des Konzentrationsbruches einen geringen Wert an, auch der Zähler nimmt ab, speziell nachdem man die Temperatur der Einschnürung der Schmelzkurve überschritten hat. Es ist bekannt, dass in den Dampfdruck-[1]) bzw. Siedepunktsdiagrammen von Systemen, die eine Verbindung liefern, Einschnürungen auftreten, welche stärker ausgeprägt sind, je nachdem die Dissoziation eine geringere ist. Auch das Siedepunktsdiagramm des Systems *Br-J* weist eine derartige Einschnürung[2]) auf, selbst noch bei einer Temperatur etwa 100° oberhalb der der Dreiphasenkurve. Diese Einschnürung ist in den Px-Diagrammen am stärksten ausgeprägt in derjenigen Hälfte der Figur, welche auf der Seite des Komponenten mit geringstem Dampfdruck[3]) liegt, auf der des Jods also. Während somit der Zähler des Konzentrationsbruches im Abnehmen begriffen ist, steigt dessen Nenner wieder an, wenn wir die Einschnürung im Schmelzdiagramm überschritten haben, ein günstiger Umstand, um den Wert des Konzentrationsbruches wieder bald auf den von $\frac{Q_{GS}}{Q_{LS}}$ herabzusetzen. Der Punkt T wird somit bald erreicht werden. Tatsächlich fanden wir bei der Untersuchung des Systems *Br-J,* dass dieser Punkt erreicht wird bei einer Temperatur, die etwa 4° oberhalb der Schmelztemperatur des Gemisches $x = 0{\cdot}50$ liegt, und zwar bei x_S gleich zirka 0·54. Aus der Tx-Hälfte der Fig. 3 wird man nun ohne weiteres ersehen können, dass der Konzentrationsbruch ferner noch weiter abnimmt, um auf die Dauer wieder anzusteigen, wei l$x_S - x_L$ schneller fällt als $x_S - x_G$. Hierdurch entsteht die Möglichkeit für ein zweites Maximum T_2.

Die möglichen Zwischenfälle, in denen Entartung des Maximums und Minimums im Wendepunkte auftreten kann, sollen hier nicht näher erörtert werden. Es ist ohne weiteres klar, dass, da die Einschnürungen entscheidend sind für das Eintreten des Minimums, die hier besprochene Konfiguration stärker ausgeprägt auftritt, je nachdem die Verbindung in geringerem Masse dissoziiert ist.

---

[1]) Vgl. speziell in diesem Zusammenhang J. J. van Laar, Zeitschr. f. physik. Chemie 47, 129 (1904).

[2]) Meerum Terwogt, loc. cit.

[3]) Vgl. van Laar, loc. cit.

Vergleich zwischen den beiden Verbindungstypen.

Wir wollen nunmehr die Aufmerksamkeit lenken auf den Unterschied im Verhalten zwischen einer Verbindung, auf die sich Fig. 7 bezieht, und einer solchen, für welche Fig. 8 gilt, d. h. zwischen einer dissoziierenden Verbindung, die mit ihren Dissoziationsprodukten im festen Zustande mischbar ist, und einer solchen, wo diese Mischbarkeit fehlt. Wird eine Verbindung, die Mischkristalle nicht zu bilden vermag, unter konstantem Druck zum Schmelzen gebracht, so ist dieses Gleichgewicht ein quasi-unäres[1]), die Verbindung weist einen scharfen Schmelzpunkt auf. Dies ist nicht der Fall bei der Verbindung, die Mischkristalle bildet: es tritt dann ein Schmelztrajekt auf. Im Zusammenhang hiermit sind auch die Gleichgewichte unter dem eigenen Dampfdruck, wie wir sie aus dem PT-Diagramm ablesen, komplizierterer Art.

Erstens sei bemerkt, dass in dem Punkte F der Fig. 7 $x_L = x_S$ und somit unsere Gleichung (2) übergeht in $T\frac{dP}{dT} = \frac{Q_{LS}}{V_{LS}}$.

Dies ist nun aber die Gleichung der quasi-unären Schmelzkurve der Verbindung; diese Kurve tangiert somit in F die Dreiphasenkurve und mit Recht heisst F der Minimumschmelzpunkt. Ebenso ist in G $x_G = x_S$, somit $T\frac{dP}{dT} = \frac{Q_{GS}}{V_{GS}}$; die Sublimationskurve der Verbindung tangiert hier also die Dreiphasenkurven.

Schliesslich ist in H $x_L = x_G$, also: $T\frac{dP}{dT} = \frac{Q_{GS} - Q_{LS}}{V_{GS} - V_{LS}} = \frac{V_{GL}}{Q_{GL}}$ und diese Tatsache involviert, dass die Dreiphasenkurve und die Kurve der Minima auf der GL-Fläche sich berühren.

Infolge dieser Berührungen nimmt der PT-Durchschnitt bei der Zusammensetzung der Verbindung die einfache Form an, welche in Fig. 9 dargestellt ist[2]). $LGFK$ ist eine kontinuierlich verlaufende Kurve, obwohl LG die quasi-unäre Sublimationskurve, GF ein kleiner Teil der Dreiphasenkurve und FK die quasi-unäre Schmelzkurve der Verbindung darstellt. FP und GP bilden die Grenzen für die völlige Kondensation bzw. Verdampfung. Von einem rein unären Diagramm unterscheidet sich diese Figur nur darin, dass sich der Tripelpunkt zu einem Trajekt GF ausgedehnt hat und dass die Kondensations-Verdampfungserschei-

---

[1]) Der Ausdruck quasi-unär, bzw. quasi-binär usw. eignet sich besonders zur Beschreibung des Zustandes in einem System, das sich verhält, als ob es eine Variabele (bzw. zwei, drei usw.) weniger hätte, als die Phasenregel angibt. (Vgl. Bakhuis Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte I, S. 34 ff. Braunschweig 1901.)

[2]) Vgl. Dissertation Wuite, Amsterdam 1909, S. 19, Zeitschr. f. physik. Chemie 78, 71 (1912).

nungen sich nicht bei einem einzelnen Grenzwerte, sondern gleichfalls in einem Trajekt abspielen.

Bei einem System nach dem *BrJ*-Typus ist die Abweichung vom unären Verhalten noch viel stärker. Da nirgends zwei Phasen dieselbe Zusammensetzung erreichen, fehlen die Tangenten der Dreiphasenkurve; sämtliche Kurven, die sich auf ein quasi-unäres Gleichgewicht beziehen, verdoppeln sich zu zwei Gebietsgrenzen. In Fig. 10 ist der *PT*-Durchschnitt für $x = 0{\cdot}50$ angegeben, der also das *PT*-Zustandsdiagramm

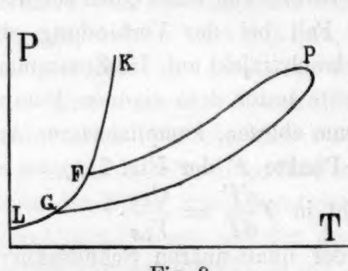


Fig. 9.

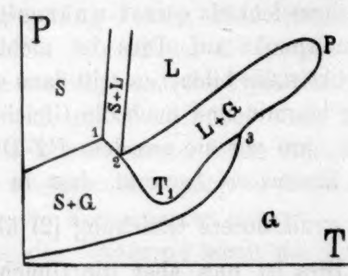


Fig. 10.

für die Verbindung *JBr* darstellt. Es lässt sich leicht aus der Raumfigur Fig. 5 oder auch aus Fig. 8 ableiten. Dieses Diagramm stellt nur eine mögliche Konfiguration vor; bei der Ableitung wird man bemerken, dass die gegenseitigen Verhältnisse der Konzentrationen koexistierender Phasen über die Form der Figur entscheiden.

Verfolgen wir den Durchschnitt, anfangend bei tieferer Temperatur, so durchschneiden wir zunächst das Gebiet $S + G$. Im Punkte 1 schneidet der Durchschnitt zum ersten Male das Dreiphasengebiet, und zwar in der Kurve, die die Zusammensetzung der Mischkristalle darstellt. Im Punkte 2 ist der Flüssigkeitsast erreicht, während der Dampfast selbstverständlich erst bei viel höherer Temperatur (Punkt 3) erreicht wird (wenn $x = 0{\cdot}50$ auf der Dreiphasenkurve). Die Dreiphasenkurve ist dann gewiss schon an dem Minimum T_1 vorüber.

Aus dieser Figur ergibt sich ohne weiteres, wie wenig das Verhalten des Gemisches $x = 0{\cdot}50$ noch an eine einheitliche Substanz erinnert. Man ersieht aus der Figur, wie nicht nur alle scharfen Grenzen zum Wegfall gekommen sind, sondern auch wie eigentümliche retrograde Erscheinungen (zwischen T_1 und 3) die Verhältnisse komplizieren. Direkte stöchiometrische Kriterien gibt es für eine solche Verbindung keine mehr; nur aus dem allgemeinen Zusammenhang der Erscheinungen lässt sich ihre Existenz ableiten[1]).

[1]) Vgl. Kruyt, Algemeene Theorie en Bizondere Ervaring, Amsterdam 1916.

Dreiphasenkurve
eines Systems mit Mischkristallreihe, die ein Maximum aufweist.

Es wird hier nicht beabsichtigt, den Gang der Dreiphasenkurve in allen möglichen Systemen mit Mischkristallbildung zu untersuchen; dennoch ist es wichtig, diesem Fall unsere Aufmerksamkeit zuzuwenden, in welchem ein Maximum oder Minimum in den Durchschnitten der Raumfigur eintritt.

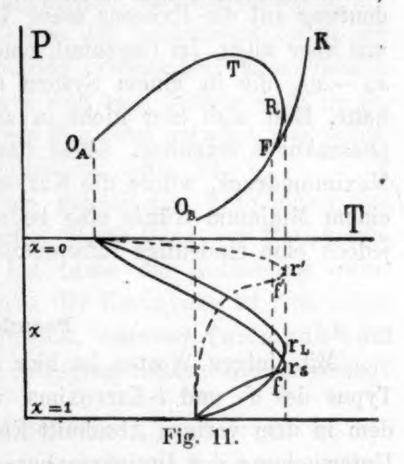


Fig. 11.

In Fig. 11 ist der Fall dargestellt, wo in den Tx-Schnitten ein Maximum auftritt im Gleichgewicht S-L, nicht aber im Gleichgewicht L-G. Ein solches Maximum ist öfters doppelsinnig: handelt es sich um eine Verbindung oder nicht? Ein näheres Eingehen auf diese Frage sei auf später verschoben, aber in diesem Zusammenhange ist es wichtig, die Dreiphasenkurve für diesen Typus kennen zu lernen.

Gehen wir von O_A in Fig. 11 aus, so steigt die Dreiphasenkurve, denn der Konzentrationsbruch in (2) hat ja einen positiven Wert. Dieser steigt und kann den Wert erreichen, für welchen der Gleichung (3) Genüge geleistet wird. Das Maximum T tritt dann ein. Der Zähler der Gleichung (2) erhält nun einen negativen Wert. Da bald $x_L = x_S$ werden wird, steigt der Konzentrationsbruch sehr stark an, und bevor $x_L = x_S$ wird, erreicht der Nenner in Gleichung (2) den Wert Null, so dass $\frac{dP}{dT} = \infty$ (der Punkt R). Sodann wird $\frac{dP}{dT}$ wieder positiv. Bald darauf wird $x_L = x_S$; dies entspricht dem Punkte F. Dieser Punkt lässt sich in vielen Hinsichten mit dem gleichnamigen Punkt in Fig. 2 vergleichen; auch hier wird eine Kurve FK für quasi-unäre Schmelzerscheinungen auftreten („Kurve der Maxima" auf den Schmelzkurven bei verschiedenen Druckwerten). Man könnte somit den Punkt F den „Minimum quasi-unären Schmelzpunkt" des Systems nennen. Da von F an $x_S - x_L$ negativ ist, während $x_S - x_G$ positiv bleibt, werden sowohl der Zähler wie der Nenner in Gleichung (1) auch von F an beide negativ sein. Ein weiteres Eintreten eines Maximums oder Minimums ist also ausgeschlossen. Nur für den Fall, dass gewisse koexistierende Phasen gleicher Konzentration sein würden, was ein Minimum in der Px-Figur von S-G- bzw. G-L-Gleichgewichten in sich schliesst, wären

noch andere merkwürdige Punkte möglich (ein „Maximum quasi-unärer Sublimationspunkt", ein Minimum und ein Maximum auf der Dreiphasenkurve, usw.).

Der Gang dieser Kurven erinnert in hohem Masse an denjenigen bei einer Verbindung ohne Mischkristallbildung; irgendwelche Andeutung auf die Existenz einer Verbindung liefert diese Konfiguration uns aber nicht. Im Gegenteil, eine eventuelle Verringerung des Wertes $x_G - x_L$, die in einem System des *Br-J*-Typus so wichtige Folgen hatte, lässt sich hier nicht in ausgesprochener Weise auf der Dreiphasenkurve erkennen. Selbst das Nullwerden dieses Wertes in einen Maximumdruck, würde die Kurven kaum ändern; nur $x_G - x_L = 0$ in einem Minimum würde eine bedeutende Änderung herbeiführen, ohne jedoch eine eindeutige Interpretation der Kurve zu ermöglichen.

Pseudorazemie.

Mit einigen Worten ist hier noch ein System zu besprechen vom Typus des *d*- und *l*-Karvoxims, von dem oben die Rede war. Nach dem in dem vorigen Abschnitt Erörterten dürfte es klar sein, dass eine Untersuchung der Dreiphasenkurve nicht zu einer Entscheidung führt, falls die Verbindung bei höherer Temperatur schmilzt als die Komponenten. In einem System optischer Antipoden liegt indes noch eine andere Komplikation vor. Es kann dort der Fall eintreten, dass $x_G - x_L$ bei allen Konzentrationen gleich Null ist. Dieser Fall liegt vor beim System *d*- und *l*-α-Pipekolin[1]), während zweifelsohne in diesem System eine feste razemische Verbindung[2]) auftritt[3]).

[1]) A. Ladenburg, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 676 (1911); vgl. Kruyt, ebenda S. 995.

[2]) A. Ladenburg und Sobecki, ebenda **43**, 2374 (1910).

[3]) Die Tatsache, dass sämtliche *G*-*L*-Gleichgewichte in einem solchen System quasi-unär sind, hängt zusammen mit der eigentümlich geringen Differenz zwischen den Komponenten. a_1 ist dort zweifelsohne $= a_2$, ebenso $b_1 = b_2$; auch ist a_{12} offenbar gleich a; dann ist $\frac{da_x}{dt} = 0$ und ebenso ist $\frac{db_x}{dt} = 0$. Man kann dann für

$$\left(\frac{d\psi}{dx_{VT}}\right)_G = \left(\frac{d\psi}{dx_{VT}}\right)_L$$

schreiben: $mRTl \frac{x_G}{1-x_G} = mRTl \frac{x_L}{1-x_L}$ oder: $x_G = x_L$.

Die Tatsache, dass $a_{12} = a_1$ ist, dürfte wohl darauf hinweisen, dass in der Flüssigkeit und dem Dampfe razemische Molekeln nicht oder genauer gesagt nur in sehr geringer Menge zugegen sind.

Im System der Karvoxime wird wahrscheinlich dasselbe der Fall sein, und dann wird die Gleichung der Dreiphasenkurve:

$$T\frac{dP}{dT} = \frac{Q_{GS} - Q_{LS}}{V_{GS} - V_{LS}} = \frac{Q_{GL}}{V_{GL}}.$$

Die Dreiphasenkurve fällt ohne weiteres mit der Dampfdruckkurve des flüssigen Karvoxims zusammen (ungeachtet, ob es sich um *d, l, r* oder irgendein Gemisch handelt) zwischen der Schmelztemperatur der Komponenten und derjenigen des pseudo-razemischen Mischkristalls. Diese Kurve ist dann eine Doppelkurve und man könnte dann in gewissem Sinne sagen, dass sie ein einziges Maximum aufweist, was selbstverständlich in der Px-Projektion deutlich zu sehen ist.

Betreffs des Unterschieds zwischen razemischer Verbindung und pseudo-razemischen Mischkristallen liefert dieser Gang der Dreiphasenkurve kein Kriterium. van Laar[1]) hat indes die Auffassung befürwortet, dass die Form der Schmelzkurve der Karvoxime an sich schon auf die Existenz einer Verbindung hinweist, während Tammann[2]) auf Grund kalorimetrischer Messungen zum entgegengesetzten Schlusse gelangt.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die PT-Raumfigur gegeben für Systeme mit kontinuierlicher Reihe von Mischkristallen, und zwar für die Typen mit bzw. ohne Verbindung.

2. Die Dreiphasenkurve des Systems Br-J wurde ermittelt; dieselbe zeigt zweimal einen Maximumdruck, sowie einmal einen Minimumdruck.

3. Der Verlauf dieser Kurve wurde an der Gleichung des Dreiphasengleichgewichts in einem binären System geprüft und verglichen mit der Dreiphasenkurve in Systemen anderer Typen. Die Bestimmung der Dreiphasenkurve zeigt sich als ein neues Kriterium zur Auffindung einer Verbindung in einer Mischkristallreihe.

4. Es wurde das Verhalten von Verbindungen, die mit ihren Dissoziationsprodukten Mischkristalle bilden, verglichen mit demjenigen solcher Verbindungen, die dies zu tun nicht imstande sind.

5. Die Dreiphasenkurve eines Systems mit kontinuierlicher Reihe von Mischkristallen, welche ein Maximum aufweist, wurde näher erörtert im Zusammenhang mit Pseudorazemie.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 289 (1908).

[2]) Göttinger Nachrichten 1913.

Utrecht, April 1917,
van't Hoff-Laboratorium.

Aufruf von Bewerbern um ein Stipendium aus der „van 't Hoff-Stiftung", zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie.

In Zusammenhang mit den Vorschriften der „van 't Hoff-Stiftung", gegründet am 28. Juni 1913, wird folgendes zur Kenntnis der Interessenten gebracht:

Die Stiftung, welche in Amsterdam ihren Sitz hat, und deren Verwaltung bei der Königlichen Akademie der Wissenschaften beruht, hat den Zweck, jedes Jahr vor dem ersten März aus den Zinsen des Kapitals an Forscher auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie Unterstützung zu gewähren. Reflektanten haben sich anzumelden bei der Kommission, welche mit der Beurteilung der eingelaufenen Anfragen, sowie mit der Zuerteilung der Beträge, beauftragt ist.

Diese Kommission ist zurzeit folgendermassen zusammengesetzt: A. F. Holleman, Vorsitzender; S. Hoogewerff; A. Smits; E. H. Büchner, Schriftführer. Die Kommission hat die Befugnis, noch andere Mitglieder zur Mitbeurteilung der Anfragen zu ernennen, jedesmal für höchstens ein Jahr.

Die Namen derjenigen, welchen eine Unterstützung gewährt worden ist, werden öffentlich bekannt gemacht. Die betreffenden Personen werden gebeten, einige Exemplare ihrer betreffenden Arbeiten der Kommission zuzustellen. Sie sind übrigens völlig frei in der Wahl der Form oder des Organs, worin sie die Resultate ihrer Forschungen zu veröffentlichen wünschen, wenn nur dabei mitgeteilt wird, dass die betreffenden Untersuchungen mit Unterstützung der „van 't Hoff-Stiftung" angestellt worden sind.

Die für das Jahr 1919 verfügbaren Gelder belaufen sich auf ungefähr dreitausend Mark. Bewerbungen sind, eingeschrieben per Post, mit detaillierter Angabe des Zweckes, zu welchem die Gelder, deren

Betrag ausdrücklich anzugeben ist, benutzt werden sollen, und der Gründe, aus welchen die Betreffenden auf eine Unterstützung Anspruch machen, zu richten an: Het Bestuur der Koninklyke Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het „van 't Hoff-fonds", Trippenhuis, Kloveniersburgwal, te Amsterdam. Dieselben müssen vor dem 1. November 1918 eingelaufen sein.

Die Kommission der „van 't Hoff-Stiftung",
A. F. Holleman, Vorsitzender.
E. H. Büchner.

Amsterdam, Mai 1918.

Bücherschau.

Die Theorie der alkalimetrischen und azidimetrischen Titrierungen von Dr. Niels Bjerrum, Kopenhagen. Mit 11 Textabbildungen. Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz, Breslau. Band XXI. Stuttgart. Verlag von Ferdinand Enke. 1914. IV + 128 Seiten. Preis M. 4.50.

Wenn man sich die einfachen und beschränkten Vorstellungen vergegenwärtigt, die vor einem Menschenalter mit der Lehre von der alkalimetrischen und azidimetrischen Titrierung verknüpft waren und dann einen Blick in die vorliegende Schrift wirft, in welcher der ganze Apparat der allgemeinen Chemie zur Erläuterung des gleichen Problems in Anwendung gebracht wird und wo der Verfasser sich zu bemerken veranlasst fühlt, dass er die angeführten Einzelfälle nur als Beispiele betrachtet wissen will, da von einer Erschöpfung der Aufgabe nicht die Rede sein könne, so erkennt man den ausserordentlich vertiefenden Einfluss, den die jüngste Epoche der Chemie auf altbekannte und seinerzeit als vollständig erledigt angesehene Fragen ausgeübt hat. Die Darstellung umfasst die Grundbegriffe, die Indikatorenlehre und die Lehre von dem Titrierungsfehler. Inhaltlich kann die Arbeit rückhaltlos gelobt werden. Der Verfasser ist durch seine selbständigen Arbeiten wohlbekannt als originaler Forscher in dem Gebiet der chemischen Verwandtschaftslehre und so folgt man seiner klaren und sicheren Darstellung mit Freude und Dank. *W. O.*

Die chemische Technologie des Vanadins von Dr. Gustav Fester in Breslau. Mit 3 Textabbildungen. Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und technisch-chemischer Vorträge. Herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz, Breslau. Band XX. Stuttgart. Verlag von Ferdinand Enke. 1914. IV + 79 Seiten. Preis M. 3.—.

Während lange Zeit die industrielle Anwendung des Vanadins sich auf seine katalytischen Eigenschaften beschränkte, welche allerdings sehr mannigfaltig sowohl in wässeriger Lösung wie bei Gasreaktionen in hoher Temperatur sich betätigen, ist in neuerer Zeit das Metall von zunehmender Bedeutung für die Metallurgie geworden, da es als Zusatz in den verschiedensten Legierungen deren Eigenschaften verbessert. Die vorliegende Schrift bringt über diese Anwendungen, sowie namentlich über Gewinnungs- und Darstellungsmethoden des Metalls und seiner Verbindungen die zurzeit erlangbaren Auskünfte und wird somit in jeder chemischen Bibliothek die Rolle des stillen Freundes spielen, welcher still wartet, bis von ihm Rat und Hilfe begehrt wird, was bei der Mannigfaltigkeit der Dienste, welche dieses Element leisten kann, unversehens immer wieder einmal geschehen kann.

W. O.

Die Chemie der Kohle von Prof. Dr. F. W. Hinrichsen † und Diplom-Ingenieur S. Taczak. Dritte Auflage von Muck, die Chemie der Steinkohle. Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig 1916. X + 523 Seiten. Preis M. 15.—.

Die wiederholten Auflagen und der rapid zunehmende Umfang des ehemals kleinen Schriftchens von Muck sind Beweise für das stets lebendiger werdende Bedürfnis nach einer zusammenfassenden Lehre von der Chemie der fossilen Brenn-

stoffe, in erster Linie der Steinkohle. Überlegt man sich, dass es sich hier nicht nur um die wichtigste und allgemeinste Energiequelle handelt, von der unsere gesamte Industrie lebt, sondern daneben noch um ein chemisches Ausgangsmaterial, das vermöge seiner hochkomplizierten Beschaffenheit eine unabsehbare Fülle von unmittelbaren und mittelbaren Umwandlungsprodukten liefern kann, so sieht man allerdings, dass auch der inzwischen gesteigerte Umfang des vorliegenden Werkes bei weitem noch nicht der Bedeutung entspricht, welche der Gegenstand selbst hat. Einer Zeit, die nicht länger als eine Generation nach der unserigen kommen wird, wird die Tatsache, dass man noch im zweiten Dezennium des 20. Jahrhunderts den grössten Teil der Kohle roh verbrannt hat, wie eine unbegreifliche Roheit vorkommen. Hat schon die Verwendung des zufälligen Nebenproduktes aus der Steinkohle, das seinerzeit nur in den Gasfabriken, später in viel grösserem Umfange in den Kokereien gewonnen wurde, des Teeres, zu einer chemischen Industrie von weltbeherrschender Bedeutung geführt, die viele Millionen wirtschaftlicher Werte von Jahr zu Jahr umsetzt, so hat man in diesen Tatsachen einen Maßstab dafür, was bei zielbewusster chemischer Bearbeitung der Steinkohle und der anderen fossilen Brennmaterialien in Zukunft wird gewonnen werden können. Dann wird auch die Literatur über die Kohle einen entsprechenden Umfang annehmen.

Das vorliegende Werk bringt in 18 Kapiteln Mitteilungen über folgende Fragen: wirtschaftliche Bedeutung der Kohle, ihre Entstehung, ihre künstliche Herstellung, allgemeines über ihre prozentische Zusammensetzung und nähere Bestandteile, mechanische Beimengungen, Unterscheidung und Einteilung der natürlichen Kohlen, ihre Mikrostruktur, ihre chemischen Merkmale, ihr Verhalten beim Erhitzen, insbesondere bei der Verkokung, sowie die Veränderungen, welche die Kohle beim gelinden Erhitzen und bei gewöhnlicher Temperatur erleidet. Es folgen dann die Untersuchungsmethoden, zunächst die chemische Prüfung, alsdann die kalorimetrische nebst den zugehörigen Rechnungsweisen, die praktischen Fragen der Heizwertbestimmung und endlich die Darstellung der gebräuchlichen Verwertung, sowie der wirtschaftlichsten Ausnutzung der Kohle.

Betrachtet man beispielsweise den Umstand, dass die Frage nach der Konstitution der Kohle hier auf 27 Seiten erledigt werden kann, ohne dass eine wesentliche Arbeit unerwähnt blieb, so sieht man, wie stiefmütterlich unsere Wissenschaft diesen Gegenstand behandelt hat, der doch einer der wichtigsten ist und dem Eisen an Bedeutung nicht nachsteht, dessen Gebiet ein unvergleichlich viel höhere und feinere chemische und physikalische Entwicklung genommen hat.

Es ist also wesentlich als Anregung für eine möglichst bald und in möglichst breitem Umfange einsetzende Forschung, wie das vorliegende Werk betrachtet und benutzt werden sollte. Wie es gegenwärtig vorliegt, stellt es bereits einen recht reichlichen und beachtenswerten Schatz von Tatsachen und Zusammenhängen dar, der nicht nur in Ermangelung eines besseren seine Stelle ausfüllt, sondern selbständigen Wert beanspruchen kann. *W. O.*

Die Katalyse. Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie von Privatdoz. Dr. Gertrud Woker. II. Spezieller Teil. Erste Abteilung. Anorganische Katalysatoren. Die chemische Analyse. Sammlung von Einzeldarstellungen auf dem Gebiete der chemischen, technisch-chemischen und physikalisch-chemischen Analyse. Herausgegeben von Dr. B. M. Margosches. XXI./XXII. Band. Mit 13 Ab-

bildungen. Verlag von Ferdinand Enke in Stuttgart. 1915. XXII + 789 Seiten. Preis M. 28.—.

Der allgemeine Charakter dieses Werkes ist gelegentlich der Anzeige des ersten Bandes bereits geschildert worden. In derselben Weise ist der vorliegende zweite ausgeführt worden, welcher die anorganischen Katalysatoren behandelt. Auch hier ist einigermassen ein Mischgebilde entstanden, indem auf der einen Seite das wissenschaftliche Interesse und die gemütsmässige Hingabe die Verfasserin dazu veranlasste, den Inhalt der bisherigen katalytischen Forschung so vollständig wie möglich zu sammeln und darzustellen, während andererseits doch die Einordnung des Werkes in ein Gesamtwerk über die chemische Analyse zu einer besonderen Berücksichtigung analytischer Methoden Veranlassung gab. Man wird den Mangel an Symmetrie oder Gleichgewicht in der Darstellung gern in den Kauf nehmen; handelt es sich doch tatsächlich um das erste Werk, in welchem das weitzerstreute und bisher noch gar nicht geordnete Material der katalytischen Erscheinungen derjenigen Behandlung unterzogen worden ist, mit welcher jene wissenschaftliche Bearbeitung eines neuen Gebietes zu beginnen hat, nämlich der Sammlung und Ordnung der Tatsachen. Einer späteren Lehrbuchschreibung bleibt es dann vorbehalten, auf Grund massgebender und durchgreifender Begriffe, die sich aus der Zusammenfassung und Durchdenkung der Einzelheiten ergeben, das erste systematische Lehrbuch der Katalyse herzustellen.

In der Vorrede beschwert sich die Verfasserin bitter über eine in der Tat völlig unzutreffende Kritik, welche ihre Arbeit und der allgemeine Begriff der Katalyse durch v. Lippmann erfahren hat. Es hätte nicht so vieler Worte bedurft, um einen Standpunkt zu wahren, der gegenwärtig von der ganzen chemischen Wissenschaft vorbehaltlos anerkannt wird. Jene Äusserung v. Lippmanns aber zeigt in sehr überraschender Weise, welche Nachteile eine eingehende Beschäftigung mit der Geschichte einer Wissenschaft, vor allen Dingen nach ihrer antiquarischen Seite, für die geistige Entwicklung des damit beschäftigten Forschers haben kann. Wenn immer wieder gesagt und wiederholt wird, dass nur die Kenntnis der Geschichte einer Sache das Verständnis ihrer gegenwärtigen Beschaffenheit vermitteln könne, so wird daraus anscheinend gefolgert, dass eine solche Kenntnis der Geschichte, namentlich der älteren, auch zureichend für eine sachgemässe Begriffbildung bezüglich der Fortschritte der Gegenwart sei. Hier haben wir ein anschauliches Beispiel, dass durchaus das Gegenteil wahr sein kann. Die wissenschaftliche Geschichte der Chemie wird einem ihrer bekanntesten Vertreter dafür nicht dankbar sein können, dass er die eigene Disziplin auf solche Weise in ein höchst bedenkliches Licht gesetzt hat.

Was den Inhalt des vorliegenden Bandes im einzelnen anlangt, so kann man überall den Fleiss und die Gewissenhaftigkeit rühmen, mit dem die Verfasserin ihrer überaus schwierigen und anspruchsvollen Aufgabe nachgegangen ist. Auch hat der Berichterstatter bei Stichproben keinen Anlass zu besonderen Anständen gefunden. Die auf Seite 214 gegebene Vorschrift, den Niederschlag des Furfurolphlorogluzids nach dem Filtrieren und Waschen zu „glühen“ ist natürlich nur ein Schreibfehler. Insgesamt wird man also der Verfasserin zu der künftigen endgültigen Durchführung der sehr grossen und schwierigen Aufgabe Glück und Mut wünschen. Nicht minder wird man dem Herausgeber und der Verlagshandlung des Gesamtwerks dafür dankbar sein, dass sie für die Drucklegung dieses für den künftigen Fortschritt der Wissenschaft und insbesondere des Problems der Katalyse wesentlichen Werkes die Bedingungen geschaffen haben. *W. O.*
